

TRABAJO DE FINAL DE GRADO

Grado en Ingeniería Biomédica

IMPRESIÓN 3D DE MATERIALES CERÁMICOS BASE CIRCONA CON
DIFERENTES CONTENIDOS DE ITRIA



Memoria y Anexos

Autora:	Victoria Eugenia Gimeno Ruiz
Director:	Gemma Fargas Ribas
Co-Director:	Joan Josep Roa Rovira
Convocatoria:	Octubre 2018

Resumen

La impresión en 3D está teniendo un gran crecimiento en el mercado debido a las grandes ventajas competitivas que aporta, como son: fácil utilización, reducción de coste, mayor flexibilidad y complejidad en los diseños además y la posibilidad de utilizar una gran variedad de materiales. La impresión de materiales cerámicos base circona se centra, por el momento, en campos de biomedicina como la odontología. Esto se debe a las propiedades de la circona, que proporciona magníficas propiedades mecánicas, además de una estética parecida al diente y una gran biocompatibilidad.

El objetivo del trabajo de fin de grado presentado consiste en la impresión 3D y caracterización de materiales compuestos 3Y-TZP/8Y-TZP. Para ello se ha llevado a cabo una primera parte experimental para determinar la proporción de material cerámico e hidrogel con el fin de conseguir pastas cerámicas imprimibles. A continuación, una vez obtenidas las muestras impresas, se ha realizado un estudio para determinar la temperatura de sinterización. Finalmente, se han caracterizado las muestras impresas mediante medidas densidad, porosidad y dureza Vickers.

Los resultados indican que la composición de la pasta imprimible tiene una gran influencia en la densidad de la muestra imprimida resultante. La combinación de un 25% de hidrogel cerámico y 70% de material cerámico ha resultado ser la que presenta una mayor densidad (~ 95%). La sinterización de las muestras imprimidas realizada a una temperatura máxima de 1450 °C muestra una mayor densidad y menor porosidad en comparación a las realizadas a 1300 y 1600 °C. Para las muestras compuestas los valores de dureza para el 3Y-TZP y 8Y-TZP son similares a los obtenidos mediante el proceso de convencional de prensado isostático en caliente. En la interfase 3Y-TZP/8Y-TZP los valores de dureza son es significativamente menores.

Resum

La impressió en 3D està tenint un gran creixement al mercat degut als grans avantatges competitius que aporta, com són: fàcil utilització, reducció de cost, més flexibilitat i complexitat als dissenys, i la possibilitat d'utilitzar una gran varietat de materials. La impressió de materials ceràmics base circona es centra, pel moment, en camps de biomedicina com l'odontologia. Això és degut a les propietats de la circona, que proporciona magnífiques propietats mecàniques, a més d'una estètica semblant a la dent i una gran biocompatibilitat.

L'objectiu del treball de fi de grau presentat consisteix en la impressió 3D i caracterització de materials compostos 3Y-TZP/8Y-TZP. S'ha dut a terme una primera part experimental per determinar la proporció de material ceràmic i hidrogel amb el fi d'aconseguir pastes ceràmiques imprimibles. A continuació, un cop obtingudes les mostres impreses, s'ha realitzat un estudi per determinar la temperatura de sinterització. Finalment, s'han caracteritzat les mostres impreses mitjançant mesures de densitat, porositat i duresa Vickers.

Els resultats indiquen que la composició de la pasta imprimible té una gran influència en la densitat de la mostra imprimible resultant. La combinació d'un 25% d'hidrogel ceràmic i 70% de material ceràmic ha resultat ser el cas que presenta una major densitat (~ 95%). La sinterització de les mostres impreses realitzada a una temperatura màxima de 1450°C mostra una major densitat i menor porositat en comparació a les realitzades a 1300° i 1600°C. Per a les mostres compostes els valors de duresa en el 3Y-TZP y 8Y-TZP són similars als obtinguts mitjançant el procés convencional de premsat isostàtic en calent. En la interfase 3Y-TZP/8Y-TZP els valors de duresa són significativament menors.

Abstract

3D printing is growing due to its major competitive advantages, such as: ease of manipulation, cost reduction, more flexibility and complexity in the designs and the possibility of using a large variety of materials. 3D printing of ceramic materials based on zirconia is, for the moment, centered around biomedical fields such as dentistry. This is due to the properties of zirconium, which provide magnificent mechanical properties, as well as an aesthetic similar to those of teeth and great biocompatibility.

The objective of this bachelor thesis presented is to 3D print and characterize compound materials 3Y-TZP/8Y-TZP. To do so, there has been an experimental part dedicated to determining the proportion of hydrogel and ceramic material needed to obtain printable mixtures. Once the samples were printed, their sintering temperature was studied. Finally, the printed mixtures were characterized by their density, porosity and Vickers hardness.

The results indicate the composition of the printable paste has great influence in the density of the resulting printed sample. The combination of 25% hydrogel ceramic and 70% of ceramic material has been found to have the highest density ($\sim 95\%$). The sintering of the printed samples at a maximum temperature of 1450°C shows higher density and lower porosity in comparison to the sintering at 1300°C and 1600°C . For the compound samples the hardness values in the 3Y-TZP and 8Y-TZP are similar to those obtained following the traditional hot isostatic pressing (HIP). In the interface 3Y-TZP/8Y-TZP the hardness values are significantly lower.

Agradecimientos

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo del grupo de investigación CIEFMA de la Universidad Politécnica de Catalunya, que ha permitido que realizara mi proyecto en sus instalaciones y haciendo uso de su equipamiento.

Agradezco a mi tutora Gemma Fargas y co-tutor Joan Josep Roa, quienes aceptaron tutorizar el proyecto.

También me gustaría agradecer a mis compañeros de laboratorio, quienes han hecho más entretenidas las horas de laboratorio.

Por último agradezco a mi familia el incansable soporte que me ha brindado durante todas y cada una de las etapas de este proyecto.

ÍNDICE

RESUMEN.....	VIII
RESUM	IX
ABSTRACT.....	X
AGRADECIMIENTOS	XI
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1. CIRCONA	4
1.1.1. Descripción.....	4
1.1.2. Fases cristalográficas.....	4
1.1.3. Estabilización	6
1.1.4. Transformación de fase tetragonal a monoclinica	8
1.1.5. Propiedades mecánicas	10
1.1.6. Aplicaciones	11
1.2. IMPRESIÓN EN 3D	12
1.2.1. Proceso de impresión en 3D	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	18
3.1. MATERIALES.....	18
3.1.1. Material cerámico	18
3.1.2. Pluronic (F-127®).....	18
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORIGINAL.....	19
3.2.1. Estructura cristalina.....	19
3.2.2. Tamaño de grano	20
3.3. FABRICACIÓN DE MUESTRAS IMPRIMIDAS POR 3D	22
3.3.1. Obtención de las pastas cerámicas	22
3.3.2. Configuración para la impresión	24
3.3.3. Muestras imprimidas.....	34
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS IMPRIMIDAS.....	39
3.4.1. Densidad según Arquímedes	39
3.4.2. Pulido	40
3.4.3. Porosidad	42
3.4.4. Propiedades mecánicas	44
4. RESULTADOS.....	47
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORIGINAL.....	47
4.1.1. Estructura cristalina.....	47

4.1.2.	Tamaño de grano	49
4.2.	MUESTRAS IMPRIMIDAS 3Y-TZP	52
4.2.1.	Preparación de las pastas imprimibles.....	52
4.2.2.	Impresión de las muestras.....	52
4.2.3.	Sinterizado	53
4.2.4.	Densidad según Arquímedes	54
4.3.	MUESTRAS IMPRIMIDAS DE MATERIAL COMPUESTO 3Y-TZP/ 8Y-TZP	58
4.3.1.	Sinterizado	58
4.3.2.	Pulido	58
4.3.3.	Densidad según Arquímedes	58
4.3.4.	Porosidad	61
4.3.5.	Propiedades mecánicas	72
5.	ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	79
6.	CONCLUSIONES.....	80
7.	PRESUPUESTO	81
8.	BIBLIOGRAFÍA	83
	ANEXO A.....	89
A1.	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES UTILIZADOS.....	89
A2.	CATÁLOGO BOQUILLAS NORDSTON.....	91
A3.	CÓDIGOS MATLAB	93
A4.	RESULTADOS ENSAYO DE DUREZA VICKERS	95

Lista de figuras y tablas

Figuras

FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL POLIMORFISMO DEL ZrO_2 , Y SUS CORRESPONDIENTES ESTRUCTURAS: (A) CÚBICA (B) TETRAGONAL (C) MONOCLÍNICA [7]	5
FIGURA 2. CELDA UNITARIA [8]	5
FIGURA 3. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA CIRCONA- ITRIA [17]	7
FIGURA 4. DIAGRAMA DE FASES CIRCONA-ÍTRIA EDITADO	7
FIGURA 5. ESQUEMA DE LA RESISTENCIA A LA FRACTURA EN CIRCONA ENDURECIDA [22].....	9
FIGURA 6. ESQUEMA DE DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA [23]	9
FIGURA 7. PRÓTESIS DE CADERA CON CABEZA DE CIRCONA [30]	12
FIGURA 8. PRÓTESIS DENTAL DE CIRCONA. [33]	12
FIGURA 9. ESQUEMA DE MODELADO FMD [42]	13
FIGURA 10. ESQUEMA DE MODELADO SLA [43]	13
FIGURA 11. ESQUEMA DE MODELADO SLS. [45].....	14
FIGURA 12. ESQUEMA DE MODELADO BASADO EN JERINGAS DE EXTRUSIÓN [47]	14
FIGURA 13. ESQUEMA DEL PROCESO DE IMPRESIÓN EN 3D.	15
FIGURA 14. FÓRMULA QUÍMICA DEL PLURONIC. [50]	16
FIGURA 15. FOTOGRAFÍA DEL MATERIAL CERÁMICO UTILIZADO	18
FIGURA 16. FOTOGRAFÍA DEL RECIPIENTE DE PLURONIC.....	19
FIGURA 17. ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN EQUIPO XRD [52]	20
FIGURA 18. IMÁGENES OBTENIDAS CON OBTENCIONAREA.MAT.....	21
FIGURA 19. FOTOGRAFÍA DE LA PREPARACIÓN DE LOS HIDROGELES DE PLURONIC (F-127®).....	23
FIGURA 20. ALGUNAS DE LAS PASTAS IMPRIMIBLES PREPARADAS.....	24
FIGURA 21. PLANO DE UNA CAPA REALIZADO CON SOLID WORKS [MM]	25
FIGURA 22. CAPTURA DE PANTALLA DEL DISEÑO DE LA CAPA CON SOLIDWORKS.	25
FIGURA 23. CAPTURA DE PANTALLA DEL SOFTWARE NETFAB	26
FIGURA 24. CONFIGURACIÓN DE LA CAPA Y EL PERÍMETRO	28
FIGURA 25. PATRÓN DE LLENADO, DE IZQ-DER Y ARRIBA-ABAJO: RECTILINEAR, LINE, CONCENTRIC, HONEYCOMB, HILBERTCURVE, ARCHIMEDEANCHORDS, OCTAGRAMSPIRAL [55].....	28
FIGURA 26. DENSIDAD DE LLENADO EN PORCENTAJE [55].....	29
FIGURA 27. CONFIGURACIÓN DEL LLENADO.....	29
FIGURA 28. CONFIGURACIÓN DE RODEO Y BORDES	30
FIGURA 29. CONFIGURACIÓN DE LA VELOCIDAD	30
FIGURA 30. CONFIGURACIÓN DEL FILAMENTO	31
FIGURA 31. APARTADO PLATER. MODELO DE LA CAPA IMPRIMIBLE EN 2D.....	31
FIGURA 32. APARTADO PLATER. MODELO DE LA CAPA IMPRIMIBLE EN 3D.....	32
FIGURA 33. IMPRESORA BCN 3D+ DUAL EXTRUDER.....	32
FIGURA 34. FOTOGRAFÍA DE LAS HERRAMIENTAS DE IMPRESIÓN UTILIZADOS.	33

FIGURA 35. PROGRAMA DE SINTERIZACIÓN CON $T_{MAX} 1300^{\circ}C$	38
FIGURA 36. PROGRAMAS DE SINTERIZACIÓN CON $T_{MAX} 1450^{\circ}C$	38
FIGURA 37. PROGRAMA DE SINTERIZACIÓN CON $T_{MAX} 1600^{\circ}C$	39
FIGURA 38. BALANZA UTILIZADA PARA MEDIR LA DENSIDAD POR EL MÉTODO DE ARQUÍMEDES.	40
FIGURA 39. PAÑOS UTILIZADOS. NUMERADOS: ARRIBA, DE IZQ A DER 1-4. ABAJO, DE IZQ A DER 5-8	40
FIGURA 40. LUBRICANTE, PASTAS DE PULIR Y AGUA DESTILADA.....	41
FIGURA 41. PULIDORA MANUAL UTILIZADA	41
FIGURA 42. MICROSCOPIO ÓPTICO	41
FIGURA 43. SOFTWARE STREAM START	42
FIGURA 44. MICROSCOPIO ÓPTICO OLYMPUS BX53M	42
FIGURA 45. CÁLCULO DE LA POROSIDAD UTILIZANDO IMAGEJ	44
FIGURA 46. INDENTADOR EMCO TEST UTILIZADO.....	45
FIGURA 47. PROCESO DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ENSAYO VICKERS. DER-IZQ, PASO A, C Y D.	46
FIGURA 48. GRÁFICA XRD DE F-127.....	47
FIGURA 49. PATRÓN DE REFERENCIA UTILIZADO. EXTRAÍDO DE [62].	48
FIGURA 50. GRÁFICAS XRD 3Y-TZP.....	48
FIGURA 51. GRÁFICA XRD 8Y-TZP.	49
FIGURA 52. RECORTES DE FOTOGRAFÍAS ADQUIRIDAS CON EL MEB, DE IZQ A DER: 3Y-TZP, 8Y-TZP Y F-127.	49
FIGURA 53. SECCIÓN DE UNA IMAGEN DE 3Y-TZP OBTENIDA CON EL MEB.....	50
FIGURA 54. SECCIÓN DE UNA IMAGEN DE 8Y-TZP OBTENIDA CON EL MEB.....	50
FIGURA 55. SECCIÓN DE UNA IMAGEN DE F-127 OBTENIDA CON EL MEB.....	51
FIGURA 56. PASTA IMPRIMIBLE. COMPOSICIÓN: 25% F-127 Y 70 % 3Y-TZP	52
FIGURA 57. FOTOGRAFÍA DE LOS 15 PRIMEROS ESPECÍMENES IMPRIMIDOS.	52
FIGURA 58. DETALLE DE LOS ESPECÍMENES DE IZQ A DER: 28, 29 Y 30.....	53
FIGURA 59. DOS TANDAS DE MUESTRAS. PRE-SINTERIZADAS (A, C) Y SINTERIZADAS (B, D)	54
FIGURA 60. DENSIDAD DE CADA MUESTRA EN LA PRIMERA FASE DE IMPRESIÓN	56
FIGURA 61. MEDIA DENSIDADES PRIMERA FASE DE IMPRESIÓN	57
FIGURA 62. DENSIDAD DE LOS ESPECÍMENES IMPRIMIDOS EN LA SEGUNDA FASE DE IMPRESIÓN.....	59
FIGURA 63. DENSIDAD DE CADA MUESTRA PARA LA SEGUNDA FASE DE IMPRESIÓN.....	60
FIGURA 64. MEDIA DENSIDADES SEGUNDA FASE DE IMPRESIÓN	60
FIGURA 65. RESULTADOS DE POROSIDAD.....	67
FIGURA 66. ESQUEMA DE LAS PARTES DE UNA BICAPA	69
FIGURA 67. INTERFASE PARA LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A $T_{MAX} 1300^{\circ}C$	69
FIGURA 68. INTERFASE PARA LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A $T_{MAX} 1450$ Y $1600^{\circ}C$	70
FIGURA 69. CÁLCULO DE LA DUREZA VICKERS. IZQ 3Y-TZP, DER 8Y-TZP	72
FIGURA 70. MUESTRAS 1300_1 Y 1300_2	73
FIGURA 71. MUESTRAS 1450_1 Y 1450_2	73
FIGURA 72. MUESTRAS 1600_1 Y 1600_2	73
FIGURA 73. DUREZA MUESTRA 1300_1	75
FIGURA 74. DUREZA MUESTRA 1450_1	75
FIGURA 75. DUREZA MUESTRA 1450_2	76

FIGURA 76. DUREZA MUESTRA 1600_1	76
FIGURA 77. DENSIDAD MUESTRA 1600_2	77
FIGURA 78. GRÁFICO RESULTADOS ENSAYO DUREZA VICKERS.	77
FIGURA 80. PROPIEDADES PLURONIC UTILIZADO. EXTRAÍDO DE [50]	89
FIGURA 81. PROPIEDADES DEL MATERIAL CERÁMICO UTILIZADO. EXTRAÍDO DE [59]	90
FIGURA 82. CATÁLOGO BOQUILLA NORDSON. PARTE I.....	91
FIGURA 83. CATÁLOGO DE BOQUILLAS NORDSON. PARTE II	92
FIGURA 84. RESULTADOS COMPLETOS ENSAYO DE DUREZA VICKERS.....	95

Tablas

TABLA 1. PARÁMETROS MICROESTRUCTURALES DE LOS POLIMORFISMOS DE LA CIRCONA [9].	5
TABLA 2. CARACTERÍSTICAS DE DIFERENTES MATERIALES UTILIZADOS EN APLICACIONES BIOMÉDICAS [26].	10
TABLA 3. FOTOGRAFÍAS MEB, NOMBRE Y ESCALA DE LOS ARCHIVOS	20
TABLA 4. COMPOSICIÓN DE LAS PASTAS IMPRIMIBLES.....	23
TABLA 5. COMPOSICIÓN Y VELOCIDAD DE IMPRESIÓN MUESTRAS 3Y-TZP	35
TABLA 6. COMPOSICIÓN Y VELOCIDAD DE IMPRESIÓN MUESTRAS 3Y-TZP/8Y-TZP	36
TABLA 7. NOMENCLATURA BICAPAS.....	37
TABLA 8. SECUENCIA DE PULIDO UTILIZADA.	41
TABLA 9. NÚMERO DE IMÁGENES TOMADAS PARA CADA MUESTRA, CLASIFICADAS SEGÚN LA ZONA DE ADQUISICIÓN	43
TABLA 10. DIÁMETRO MEDIO PARA LOS MATERIALES UTILIZADOS	49
TABLA 11. RESULTADOS DE DENSIDAD MUESTRAS PRIMERA FASE DE IMPRESIÓN.....	55
TABLA 12. ALGUNAS IMÁGENES DE LAS MUESTRAS 1300_1 Y 1300_2	62
TABLA 13. ALGUNAS IMÁGENES DE 1450_1 Y 1450_2	63
TABLA 14. ALGUNAS DE LAS IMÁGENES DE LA MUESTRA 1450_3	64
TABLA 15. ALGUNAS DE LAS IMÁGENES DE 1600_1 Y 1600_2	65
TABLA 16. RESULTADOS DE POROSIDAD OBTENIDOS	67
TABLA 17. MEDIA DUREZA VICKERS.....	74
TABLA 18. MEDIA DUREZA VICKERS PARA CADA ZONA DE INDENTACIÓN INDEPENDIENTEMENTE DE LA TSINTERIZACIÓN.....	78
TABLA 19. COSTE MATERIAL Y EQUIPAMIENTO	81
TABLA 20. COSTE PROYECTISTA, SOPORTE DE INGENIERÍA Y TOTAL DEL PROYECTO.....	82

1. Marco Teórico

1.1. Circona

En el siguiente apartado se presenta el material que se va a trabajar durante el proyecto final de grado. Se describen sus propiedades, fases cristalográficas, mecanismo de degradación hidrotérmica y aplicaciones.

1.1.1. Descripción

La circona, o cerámica de zirconio, ZrO_2 es un óxido cristalino blanco que pertenece a la familia de los cerámicos. Este grupo de materiales se caracterizan por ser sólidos inorgánicos no metálicos. Están compuestos por elemento metálicos y no metálicos. En comparación con metales y plásticos son duros, no combustibles y no sufren oxidación. Presentan propiedades muy valoradas, entre ellas: gran tenacidad a la fractura, alto módulo de Young, densidad, dureza y resistencia al desgaste, buen comportamiento bajo fricción y poca conductividad térmica [1]. Tienen gran aplicación ya que pueden utilizarse en ambientes corrosivos, tribológicos y de alta temperatura [2].

La circona en concreto es extraída de los minerales badeleyita (ZrO_2) y circón ($ZrSiO_4$) mediante procesos industriales.

La ZrO_2 también tolera bien los estreses cíclicos. Esto hace que la ZrO_2 tenga muchas aplicaciones, que se estudiarán más adelante en este documento. Se suelen combinar con óxidos cúbicos para estabilizar su estructura molecular tetragonal a temperatura ambiente [3]. Este punto se estudiará también más adelante.

1.1.2. Fases cristalográficas

La ZrO_2 es un material polimórfico [4], es decir que tiene diferentes estructuras cristalinas a diferentes temperaturas sin cambios en su composición química.

Existen **tres formas** diferentes para la ZrO_2 , en función de la temperatura, ver Figura 1 [5, 6, 7] :

- **Monoclínica (m)**: estable a temperatura ambiente y hasta 1170°C. Densidad de 5.83 g/cm³.
- **Tetragonal (t)**: estable de 1170 a 2370°C. Densidad de 6.10 g/cm³.
- **Cúbica (c)**: estable de 2370 a 2680°C. Densidad de 6.09 g/cm³.

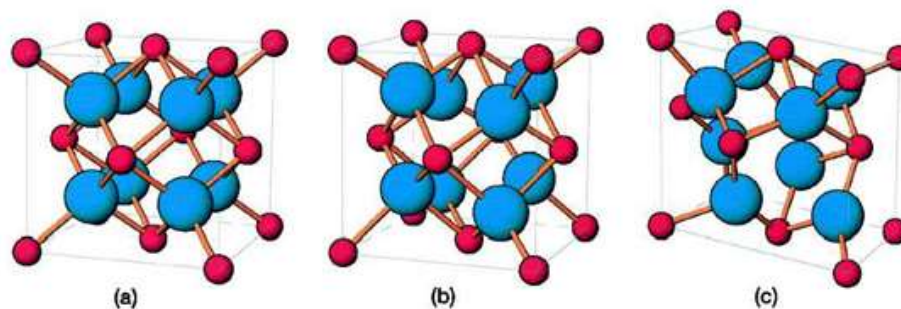


Figura 1. Representación esquemática del polimorfismo del ZrO_2 y sus correspondientes estructuras: (a) cúbica (b) tetragonal (c) monoclinica [7]

Cada fase viene determinada por los valores de los parámetros a , b , c , α , β , γ según la figura de la celda unitaria de la Figura 2 [8].

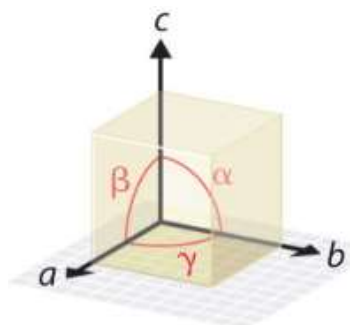


Figura 2. Celda unitaria [8]

En la Tabla 1 se muestran los valores para los polimorfismos de la circona [9].

Fase	Relación parámetros	Parámetros de red
Monoclínica (m)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$a = 0,514 \text{ nm}$ $b = 0,520 \text{ nm}$ $c = 0,531 \text{ nm}$ $\gamma = 99,1^\circ$ $V = 0,140 \text{ nm}^3$
Tetragonal (t) dopada con Y_2O_3	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 0,362 \text{ nm}$ $c = 0,522 \text{ nm}$ $V = 0,068 \text{ nm}^3$
Cúbica (c) dopada con Y_2O_3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 0,513 \text{ nm}$ $V = 0,135 \text{ nm}^3$

Tabla 1. Parámetros microestructurales de los polimorfismos de la circona [9].

1.1.3. Estabilización

A temperatura ambiente la circona se encuentra en la fase monoclinica. Mediante la adición de dopantes se obtiene circona en fase t- a temperatura ambiente. Este cambio de fase conlleva un incremento en la dureza, resistencia química, resistencia a la corrosión, a los impactos, al desgaste y a la erosión. Además, tiene poca conductividad térmica [10].

Los dopantes más utilizados son los óxidos metálicos de alcalinotérreos como la magnesia (MgO), la calcia (CaO) o óxidos de tierras raras como Sc_2O_3 y Y_2O_3 [11].

Durante este proceso algunos de los iones Zr^{4+} (radio atómico 206 pm) de la red cristalina monoclinica son substituidos por iones del estabilizante, de valencia menor (+3) y tamaño mayor (radio atómico 212 pm). En este proceso se crean vacantes de oxígeno [12, 13].

Existen diferentes tipos de aleaciones cerámicas basadas en ZrO_2 , en función de la distribución de fase tetragonal [14, 15, 16]:

TZP (Policristales tetragonales de circona) : Este tipo de ZrO_2 está 100% en fase tetragonal. Se degrada severamente en temperaturas de entre 200-500°C. El tamaño de sus granos es extremadamente fino (0.2-1 μm) y permite excelente acabado de superficies y la habilidad de mantener un borde afilado. Normalmente está estabilizado con itria o cerio y se indica con un prefijo. También se indica la concentración molar del óxido. 3Y-TZP ha sido estabilizado con un 3% molar de óxido de itria (Y_2O_3).

PSZ (circona parcialmente estabilizada): Consiste en una estructura tipo dúplex: granos cúbicos con inclusiones tetragonales. A pesar de que no el 100% de la ZrO_2 está estabilizada sigue teniendo una gran dureza. El tamaño de sus granos es mayor. Contiene entre 8-10% molar de estabilizante, normalmente óxido de cerio IV o magnesia, y se sinteriza a altas temperaturas ($\sim 1600^\circ\text{C}$).

DZC (cerámica de circona dispersa): En este tipo de materiales, las partículas de $t\text{-ZrO}_2$ están dispersas en la matriz cerámica (típicamente 5-30 % en peso). Las propiedades mecánicas de este tipo de circona, especialmente la tenacidad de fractura, dependerán mucho de la transformabilidad de la circona dispersada.

FSZ (circona completamente estabilizada): Contiene solamente la fase cúbica estabilizada, gracias a una alta concentración de dopantes.

1.1.3.1. Circona estabilizada con Itria

En el trabajo final de grado (TFG) se ha utilizado circona estabilizada con Itria (YSZ). Esta estabilización dota al material de gran dureza, resistencia química, resistencia a la corrosión, a los impactos, al desgaste y a la erosión a temperatura ambiente. La Figura 3 muestra el diagrama de fases del sistema circona-

itria función del porcentaje molar del dopante y de la temperatura. Se encuentran las tres fases descritas anteriormente: monoclinica (M), tetragonal (T) y cúbica (F) [17].

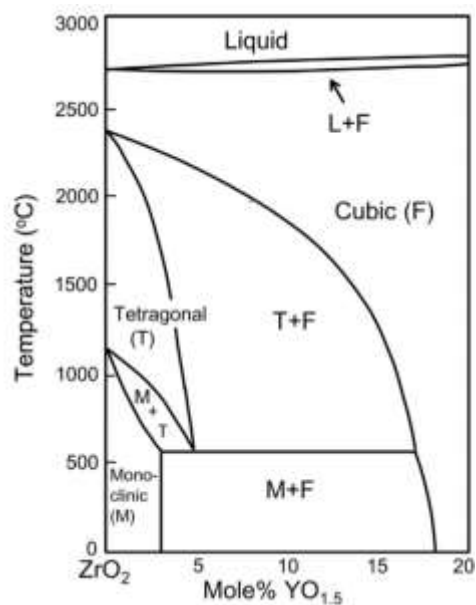


Figura 3. Diagrama de fases del sistema circona- itria [17]

En el transcurso de este proyecto se ha trabajado con dos tipos de circona: 3Y-TZP y 8Y-TZP y con tres temperaturas de sinterización diferentes: 1300°C, 1450°C y 1600°C. En la Figura 4 se han marcado estas particularidades. En azul se diferencian las líneas verticales correspondientes a 3Y-TZP y 8Y-TZP y en naranja las líneas horizontales correspondientes a las tres temperaturas de sinterización utilizadas. Las marcas rojas (A-F) corresponden a los puntos de intersección.

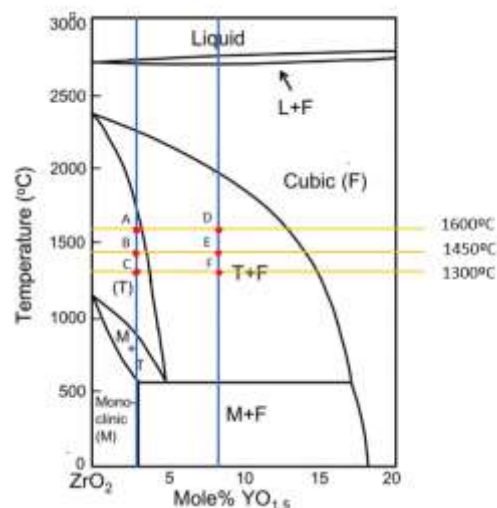


Figura 4. Diagrama de fases Circona-Itria editado

La figura presentada muestra como el 3Y-TZP se mantendrá en fase tetragonal sin importar la temperatura de sinterización (puntos A, B y C). El 8Y-TZP está en una mezcla de fase tetragonal y cúbica también en las tres temperaturas (puntos D, E y F).

1.1.4. Transformación de fase tetragonal a monoclinica

Una vez la circona está estabilizada en fase tetragonal permite que sobre ella actúen los mecanismos de aumento de la tenacidad por transformación de fase y el envejecimiento o degradación a baja temperatura. Mientras que el primer mecanismo es positivo para su desempeño mecánico, el segundo causa una pérdida de resistencia mecánica [18].

1.1.4.1. Incremento tenacidad de fractura

El interés en las transformaciones $t \rightarrow m$ se generó en 1975 al descubrirse que generan un incremento en la tenacidad de fractura. La dureza de un material cerámico quebradizo tradicional se podía cuadruplicar. En tal caso, se podía utilizar dichas cerámicas en aplicaciones estructurales, donde sus otras propiedades (resistencia a fatiga, baja densidad, alto punto de fusión, entre otras) serían ventajosas respecto a los metales [19].

Las transformaciones entre fases son de tipo martensítica. Este tipo de transformaciones son atermales, en las que hay un movimiento cooperativo de los átomos de menor diámetro atómico y por tanto se produce un cambio de forma macroscópico en la región transformada. También se caracterizan por ser una transformación sin difusión [19].

La transformación de fase, de fase tetragonal a monoclinica ($t \rightarrow m$), es la mayor responsable del incremento de la tenacidad de fractura de los materiales base ZrO_2 . Cuando se le aplica una carga a la ZrO_2 **en fase tetragonal**, se produce una transformación a fase monoclinica inducida por el estrés en los bordes de la fractura. A medida que la fractura se propaga, se van produciendo transformaciones de una manera auto catalítica tal como se aprecia en la Figura 5. Este hecho tiene dos efectos positivos para la tenacidad de fractura. En primer lugar, la energía necesaria para la fractura se disipa durante la transformación. Por otro lado, se produce un aumento de volumen aproximado del 4% alrededor que se convierte en estrés compresivo y obstaculiza la propagación de la fractura [19, 20]. También se produce un desplazamiento por cizalla del 8% [21] [22].

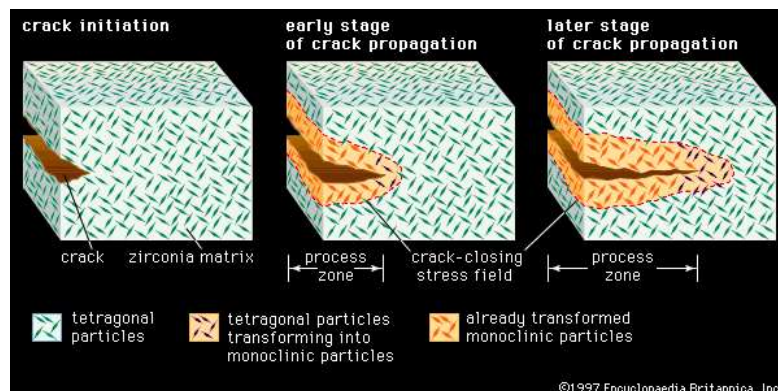


Figura 5. Esquema de la resistencia a la fractura en circona endurecida [22]

1.1.4.2. Degradación hidrotérmica

Se ha observado que en presencia de agua o vapor de agua a bajas temperaturas ($> 65^{\circ}\text{C}$), la ZrO_2 tetragonal se transforma a monoclinica. Aparecen micro- y macro- fisuras alrededor de los granos del material en contacto con el agua o vapor de agua debido a la expansión generada como resultado de la transformación martensítica, ver Figura 6. La transformación se propaga desde los bordes de los granos al centro de estos, desde la superficie del elemento al interior, avanzando con el paso del tiempo [23].

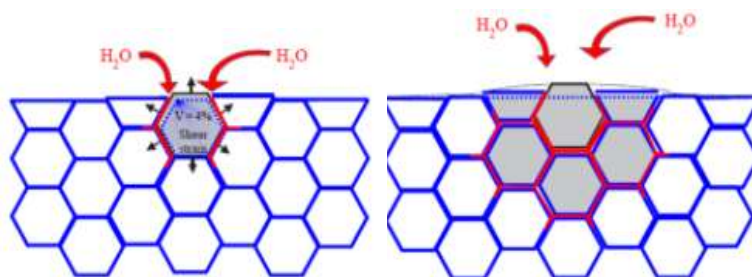


Figura 6. Esquema de degradación hidrotérmica [23]

La degradación hidrotérmica es más intensa a temperaturas de entre $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$, pero existen diferentes estudios que prueban de su existencia a temperatura corporal en implantes ortopédicos de prótesis de cadera de 3Y-TZP que fueron extraídos tras varios años in vivo [24].

La disminución progresiva de la resistencia mecánica y la tenacidad del material pueden llevar a provocar su rotura frágil (causada por una rápida propagación de una grieta). Resulta, por tanto, importante conocer los factores que facilitan y provocan este efecto con el fin de evitarlos o minimizarlos si es posible. Algunas de las causas están listadas a continuación [18]:

- Tamaño y forma de grano. Si el grano tetragonal supera un valor conocido como tamaño de grano crítico incitará a la transformación t-m de manera espontánea.

- Contenido y distribución del estabilizante. La concentración de átomos de oxígeno del estabilizante influye en la velocidad de degradación.
- Contenido de fase cúbica. Mayor contenido de fase cúbica puede acelerar la transformación de fase.
- Porosidad. Mayor porosidad superficial proporciona al agua un acceso fácil.
- Efecto de las tensiones residuales de cizalla y tracción en los granos.

Teniendo en cuenta los factores descritos, a continuación, se muestran algunas de las medidas que se pueden tomar para evitar o retrasar la transformación de fase tetragonal a monoclinica.

- Disminuir el tamaño de grano.
- Aumentar el contenido de estabilizante.
- Reducir la porosidad de la superficie
- Aplicar tensiones de compresión (estabilizar los granos).

Con el mismo objetivo, se utilizan también recubrimientos de alúmina y cerio que aíslan la circona del agua de su alrededor.

1.1.5. Propiedades mecánicas

La circona tiene una gran resistencia mecánica, tenacidad de fractura y un módulo de Young del mismo orden de magnitud que las aleaciones de acero inoxidable [25]. Sus propiedades físicas y mecánicas hacen que se utilice asiduamente en aplicaciones biomédicas. La **Tabla 2** [26] muestra una comparación entre diferentes materiales cerámicos también utilizados en aplicaciones biomédicas. De la **Tabla 2** se puede extraer que 3Y-TZP presenta propiedades mecánicas superiores a la alúmina y Mg-PSZ.

Propiedad	Unidades	3Y-TZP	Mg-PSZ-	Alúmina
Composición química		ZrO ₂ + 3 mol% Y ₂ O ₃	ZrO ₂ + 8-10 mol% MgO	99,9% Al ₂ O ₃ + MgO
Densidad	g/cm ³	>6	5,74-7	≥3,97
Porosidad	%	<0,1	-	<0,1
Resistencia a la flexión	MPa	900-1200	450-700	>500
Resistencia a la compresión	MPa	2000	2000	4100
Módulo de Young	GPa	210	200	380
Tenacidad a la fractura K _{IC}	MPa·√m	7-10	7-15	4
Coefficiente de expansión térmica	1/K	11·10 ⁻⁶	7-15 · 10 ⁻⁶	8 · 10 ⁻⁶
Conductividad térmica	Wm/K	2	2	30
Dureza	HV 0,1	1200	1200	2200

Tabla 2. Características de diferentes materiales utilizados en aplicaciones biomédicas [26].

Las propiedades mecánicas de la circona se ven directamente afectadas por su microestructura. En la fase tetragonal, como se ha comentado anteriormente, es cuando presenta mejores propiedades mecánicas siempre y cuando no se produzca degradación hidrotérmica.

En la **Tabla 2** se presentan las propiedades para 3Y-TZP. Diversos autores coinciden en que 3Y-TZP es tiene la resistencia la flexión y resistencia al impacto más elevadas. Por otro lado, 8Y-TZP tiene más conductividad y mejor resistencia a la degradación hidrotérmica [27].

Las características mecánicas presentadas corresponden a circona obtenida por presión isostática. El método de obtención de las piezas puede afectar directamente en sus propiedades físicas y mecánicas.

1.1.6. Aplicaciones

Las aplicaciones de la circona son muy variadas. Se emplea en cuchillos y tijeras cuando se buscan piezas resistentes al desgaste. Su resistencia a la corrosión hace que utilice en la fabricación de válvulas, sellantes y bombas. Por otro lado, su alta resistencia a altas temperaturas, presión y en general a entornos agresivos permite que se destine a herramientas de conformado o recubrimiento de motores aeroespaciales. Desde el punto de vista estético, la circonita ($t\text{-ZrO}_2$) se utiliza también en la joyería [28, 29].

La ZrO_2 tiene también una gran aplicación en el mundo de los biomateriales, y es donde se hará más énfasis a lo largo de este TFG. En el campo de la medicina, se utiliza para la confección de prótesis y manufactura de instrumentos quirúrgicos. Las prótesis pueden ser de muchos tipos, pero las más comunes fabricadas con ZrO_2 son las de cadera, la Figura 7 muestra un ejemplo. Se ha comprobado que las cabezas de prótesis hechas de zirconio presentan mejor resistencia que otros materiales [30].

La odontología ha supuesto también un gran campo de aplicación para el material de estudio. Las restauraciones detalles suelen estar basadas en metales, o metales fundidos con cerámica. Presentan la desventaja de que los componentes no tienen un color similar al del diente y que el resultado puede no ser estéticamente deseable. Se ha intentado utilizar de manera alternativa otros materiales para solucionar este problema, entre ellos: alúmina, espinela y cerámicas reforzadas con disilicato de litio y circona. Ha sido esta última que presenta una capacidad de carga mayor, un color parecido al diente natural y una gran resistencia a las cargas de mordida [31]. Suárez *et al.* [32], condujeron durante tres años una evaluación clínica de la ZrO_2 en dentaduras parciales fijas, realizando estudios de características como la tasa de fractura y grado de cobertura de bacterias para finalmente concluir que las restauraciones con circona son adecuadas para uso clínico.

También se han empleado este material para la confección de coronas, puentes e implantes; los cuales presentan una mayor durabilidad, y menor deterioro al morder [33]. La Figura 8 muestra un puente de circonio. Los implantes de ZrO_2 se asemejan más al color del diente, tienen buena compatibilidad con

los tejidos y acumulan menos placa que otro tipo de implantes [34]. Asimismo, se han fabricado brackets estéticos de circona, debido a su color hace que sean más discretos [34].



Figura 8. Prótesis dental de circona. [33]



Figura 7. Prótesis de cadera con cabeza de circona [30]

1.2. Impresión en 3D

La impresión en 3D es un proceso por el cual se genera un objeto sólido tridimensional desde un archivo digital [35]. Ha supuesto una revolución conceptual transversal en la sociedad, desde la industria aeroespacial, automovilística, comercial, a la arquitectura, bienes de consumo, e industria biomédica. Se espera que los ingresos de la industria de la impresión en 3D crezcan en ingresos hasta \$12.8B en 2018 y alcancen los \$21B en 2020 [36].

El desarrollo principal se concentró en imprimir polímero y metales [37], mientras que los cerámicos, vidrios y otros materiales quedaron inicialmente en segundo plano. Esto es en parte debido a la dificultad que supone preparar estos materiales para que sean imprimibles [38]. Aun así, se han desarrollado impresoras que permiten imprimir materiales biológicos, comida, arena, cristal y cerámicos [39].

Existen diferentes tecnologías de impresión, siendo las más comunes: modelado por deposición fundida (FMD)(36%), sinterizado selectivo por láser (SLA)(25%) y estereolitografía (25%) [40], explicados a continuación. También se describirá la impresión en 3D por extrusión.

El **Modelado por Deposición Fundida (FMD)** fue patentado en 1989 por Scott Crump. Es una tecnología basada en filamentos en la que una cabeza con control de temperatura extruye un material termoplástico capa por capa. Se utilizan mayoritariamente polímeros de ABS (acrylonitrile butadiene styrene) o PLA (polyactic acid) [41, 42].

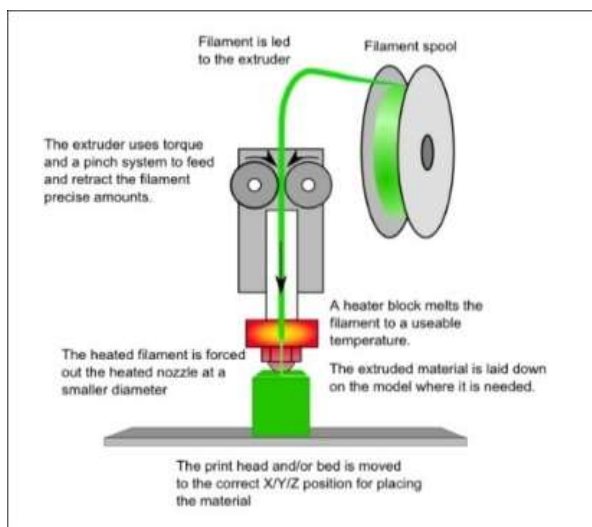


Figura 9. Esquema de modelado FMD [42]

En el **sinterizado selectivo por láser** se utiliza material pulverizado, normalmente plásticos o nylon. El material se imprime y con el láser se sinteriza para fusionar las partículas del polvo en un sólido. Este método requiere el uso de láseres de alta potencia, por lo que la impresora resulta muy cara [43].

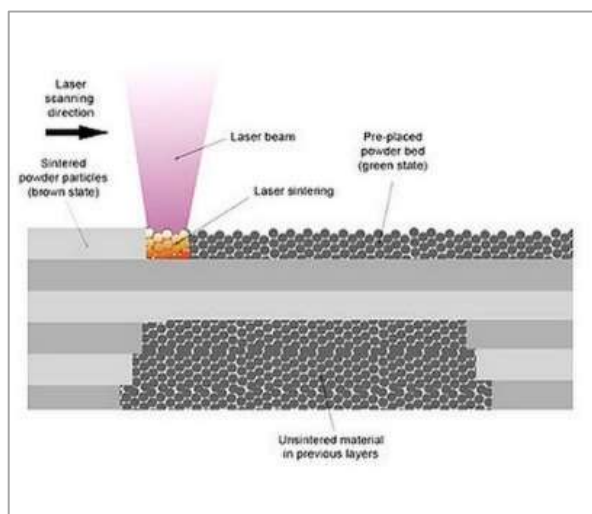


Figura 10. Esquema de modelado SLA [43]

El método considerado como el origen de impresión 3D fue la **estereolitografía**. Se basa en la fotopolimerización: un rayo láser barre la superficie de una resina sensible a los rayos ultravioleta (UV) de acuerdo con el modelo digital 3D suministrado a la impresora. La resina se endurece y se va conformando el objeto 3D capa por capa [44, 45].

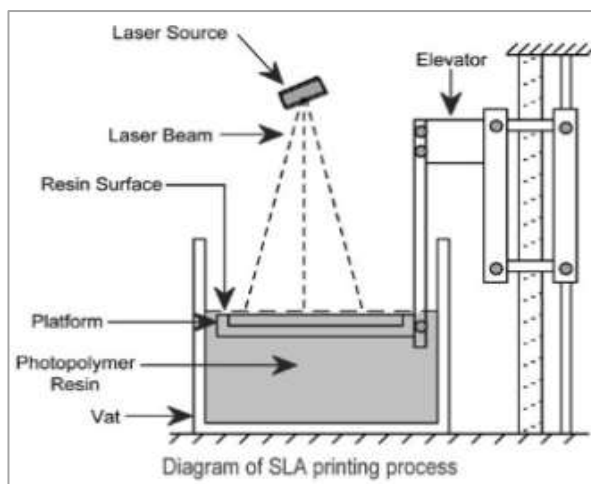


Figura 11. Esquema de Modelado SLS. [45].

Otra técnica de impresión utilizada está basada en las **jeringas de extrusión**. Se llena una jeringa y boquilla con el material a imprimir, y al aplicarle presión el material se extruye en forma de filamentos condicionado por el diámetro de la boquilla. El equipo liderado por M.Faes [46] ha desarrollado una técnica de impresión combinando la extrusión y la resina fotopolimerizable, y combinando así la dureza de los materiales curados por UV con el precio competitivo de la impresión basada en extrusión. [47]



Figura 12. Esquema de Modelado basado en jeringas de extrusión [47]

Las técnicas de manufactura por adición han permitido una libertad en el diseño y flexibilidad de productos nunca vista anteriormente. Las cerámicas se han expuesto también a esta revolución, aunque su impresión está sujeta a ciertas particularidades. Para imprimir cerámica se ha de utilizar un **agente aglutinante**: un material que solidifica dando forma al objeto imprimible. El proceso finaliza con una sinterización para conseguir un componente cerámico denso en dónde se elimina el agente aglutinante [46].

En impresión FMD de cerámicos, los filamentos contienen partículas de cerámica y al calentarse se vuelven viscosos y capaces de fluir por el cabezal. Tras la deposición, el pegante solidifica “atrapando” las partículas de cerámica. La impresión SLA de cerámicos utiliza partículas de polipropileno (PP) de alúmina como pegante, y con el láser se solidifican de manera selectiva. En el caso de la estereolitografía la resina tiene función de pegante [46]. Para impresión de cerámicos por extrusión es necesario mezclar el material cerámico con la mezcla de agente aglutinante para formar la pasta de extrusión.

Uno de los retos más importantes de la impresión en 3D de materiales cerámicos es la porosidad, ya que esta afecta de manera desfavorable a las propiedades mecánicas. El cambio de forma en la sinterización también es un problema para tener en cuenta. Por tanto, actualmente esta técnica no está muy extendida a nivel industrial, aunque se espera un futuro prometedor teniendo en cuenta las ventajas que ofrece, como son: mayor flexibilidad y complejidad en el diseño de las piezas o reducción de costes y tiempo de producción.

1.2.1. Proceso de impresión en 3D

La impresión de un nuevo material en 3D es un proceso lento, que Utela y Anderson separaron en cinco pasos diferenciados [48], ver Figura 13. En primer lugar, se selecciona el polvo teniendo en cuenta su depositabilidad que depende de la forma y tamaño de la partícula. El polvo seleccionado determinará el tipo de deposición utilizado (en este caso por extrusión). En segundo lugar, se selecciona el agente aglutinante, considerando su composición química y los residuos que dejará en el producto. Seguidamente se formula un líquido pegante, estudiando su reología y comportamiento. El cuarto paso corresponde a la impresión según la técnica determinada.

Para ello, es necesario que el polvo y el agente aglutinante tengan una interacción satisfactoria (un polvo hidrofóbico y un líquido hidrofílico no formarán un sistema aceptable). Finalmente, se post-procesa el resultado del paso anterior. Las técnicas más comunes son el sinterizado y la infiltración.



Figura 13. Esquema del proceso de impresión en 3D.

1.2.1.1. Agente aglutinante

Como se ha comentado anteriormente, el agente aglutinante solidifica dando forma al objeto imprimible y es eliminado en la posterior cocción.

Como agente aglutinante durante este proyecto se ha utilizado Pluronic (F-127®). Su nombre genérico es Poloxamer 407 y pertenece a la familia de los poloxameros [49]. Son compuestos termogelificables, biocompatibles y biodegradables. El punto de ebullición Pluronic (F-127®) se encuentra sobre los 100°C. La fórmula química, se puede ver en la Figura 14 [50].

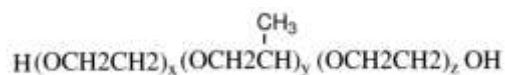


Figura 14. Fórmula química del pluronic. [50]

Sus propiedades hacen que se utilice en la liberación de fármacos, en terapia génica e ingeniería de tejidos entre otras aplicaciones [51]. Su número CAS es 9003-11-6.

2. Objetivos

El trabajo de final de grado presentado cuenta con el siguiente objetivo principal:

Impresión en 3D y caracterización de muestras compuestas 3Y-TZP/ 8Y-TZP obtenidas a partir de la combinación de pastas cerámicas de 3Y-TZP y 8Y-TZP más un hidrogel.

Para conseguir este resultado se han establecido varios objetivos intermedios:

- Caracterizar el material original, circona 3Y-TZP, 8Y-TZP y Pluronic F-127®
- Encontrar la combinación adecuada de hidrogel (F-127®) y polvo cerámico base circona para obtener pastas cerámicas imprimibles de 3Y-TZP.
- Imprimir muestras a partir de las pastas cerámicas en dos tipologías: muestras 3Y-TZP y muestras compuestas 3Y-TZP/8Y-TZP utilizando la combinación de los softwares SolidWorks, Netfab y Slic3r, además de la impresora 3D-BCN+ Dual Paste.
- Determinar la temperatura de sinterización para las muestras compuestas 3Y-TZP/8Y-TZP.
- Evaluar la densidad de las muestras impresas de 3Y-TZP y caracterizar las muestras compuestas 3Y-TZP/8Y-TZP mediante medidas de densidad, porosidad y dureza Vickers.

3. Método experimental

En el siguiente apartado se presenta el método experimental seguido durante este proyecto de final de carrera. Está dividido en 6 subapartados diferentes. En un primer lugar se introduce el material utilizado, se continúa con la preparación de las pastas imprimibles. En el tercer apartado se describen los pasos seguidos para la impresión de los especímenes y en el cuarto la preparación de las muestras para su posterior caracterización. Seguidamente se describe la caracterización del material utilizado y finalmente la caracterización de las bicapas.

3.1. Materiales

3.1.1. Material cerámico

El material cerámico 3Y-TZP y 8Y-TZP ha sido distribuido por la empresa japonesa Tosoh como se ve en la **Figura 15**. El material se ha presentado anteriormente en el marco teórico, en el apartado 1.1.3.1: Circona estabilizada con Itria.

Sus especificaciones técnicas se encuentran en el Anexo 13A1: **Propiedades de los materiales utilizados**.



Figura 15. Fotografía del material cerámico utilizado

3.1.2. Pluronic (F-127®)

El agente aglutinante utilizado ha sido Pluronic (F-127®) distribuido por la empresa Sigma Aldrich (**Figura 16**). Este material también se ha presentado en el marco teórico, en el apartado 1.2.1.1: **Agente aglutinante**. Es un material en estado sólido a temperatura ambiente, y de viscosidad inversa.

Sus especificaciones técnicas se encuentran en el **Anexo A.3**.



Figura 16. Fotografía del recipiente de Pluronic

3.2. Caracterización del material original

El material utilizado y descrito (3Y-TZP, 8Y-TZP y Pluronic (F-127®)) se ha caracterizado cristalográficamente y según su tamaño de grano. A continuación, se describen los procesos seguidos para ambas caracterizaciones.

3.2.1. Estructura cristalina

Una muestra de cada material a analizar se preparó en una bolsa debidamente etiquetada. Las muestras se analizaron utilizando un equipo de cristalografía de Rayos X. La cristalografía de Rayos X es una técnica analítica rápida utilizada para identificar las fases de un material cristalino. Se coloca una muestra en el aparato, y a su alrededor giran un haz de Rayos X y un detector de rayos X difractados. El detector registra los rayos X difractados en cada posición 2θ y su intensidad. Cada cristal tiene un patrón de difracción específico, y por tanto la información registrada de una muestra permite determinar de qué material se trata [52].

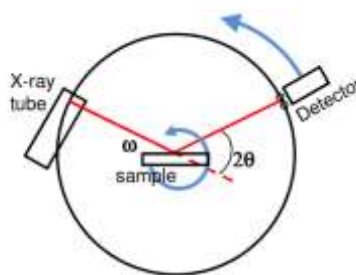


Figura 17. Esquema de funcionamiento de un equipo XRD [52]

El equipo de cristalografía obtiene un archivo *.raw. Fue necesario descargarse el software *PowDII Converter* para convertir los archivos de *.raw a *.xls. Una vez abiertos en Excell se pudieron procesar y graficar los datos para conseguir una gráfica Grados(theta) vs Intensidad (a.u). A partir de la bibliografía estudiada se pudo comparar las gráficas obtenidas de las muestras con las fases cristalográficas de la circona.

3.2.2. Tamaño de grano

El tamaño de grano se ha calculado a partir de las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido. Se han analizado un total de 11 imágenes correspondientes a 3Y-TZP, 8Y-TZP y F-127. En la

Tabla 3 se muestra el número de fotografías analizadas para cada material, además de su nombre y escala. La escala viene determinada por el propio MEB, que indica la longitud de real en micras de una raya que se graba en la fotografía exportada. Esta raya de longitud controlada es igual a 35 píxeles.

Material	Nombre	Escala
	archivo*.mat	pixels/ μ
3Y-TZP	S1-1	35/100
	S1-2	35/20
	S1-3	
	S1-4	
	S1-5	
8Y-TZP	S2-1	35/100
	S2-2	35/20
	S2-3	
	S2-4	
	S2-5	
F-127	S4-1	35/200

Tabla 3. Fotografías MEB, nombre y escala de los archivos

Se han procesado las imágenes con el programa MATLAB, utilizando las herramientas aprendidas durante la asignatura de Procesamiento de Imágenes Biomédicas (PIB).

El Anexo A1 contiene los dos programas utilizados: *ObtencionDiametros.mat* y *MediaDiametros.mat*. A continuación, se describen los pasos que siguen los dos programas escritos.

ObtencionArea.mat.

- Paso 1: Binarizar la imagen según el método de Otsu
- Paso 2: Erosionar la imagen utilizando un disco circular de radio 10
- Paso 3: Etiquetar y diferenciar las áreas obtenidas
- Paso 4: Ordenar el vector de las áreas según el tamaño de las áreas
- Paso 5: Establecer límites de área. Para cada imagen, establecer el área mínima de una partícula. Para ello, se escogía en la imagen el grano con menor área, se buscaba su valor en el vector resultante del paso 4 y se establecía como límite. Límites utilizados:

- S1-01.tif : 60	- S1-05.tif: 654	- S2-04.tif: 609
- S1-02.tif: 690	- S2-01.tif: 25	- S2-05.tif: 328
- S1-03.tif: 409	- S2-02.tif: 602	- S4-01.tif: 2178
- S1-04.tif: 890	- S2-03.tif: 814	
- Paso 6: Reorganizar las áreas según su tamaño. Se obtiene un vector con las áreas en orden descendente.

Al pasar una imagen por el programa *ObtenciónArea.mat*, se obtiene un vector que contiene, en orden descendente las áreas de todas las partículas detectadas. Si se hacen pasar las 11 imágenes por el programa anterior, se obtendrían 11 vectores con las áreas de las partículas que contiene cada imagen. Estos vectores se exportan como archivo.mat y se hacen pasar por el siguiente programa *MediaDiametros.mat*. Este segundo programa agrupa las medidas de una misma imagen, ponderando los resultados con la escala de cada imagen y calcula la media del diámetro para cada imagen. Finalmente, se hace la media de las medias de imágenes procedentes de un mismo material. La **Figura 18** muestra gráficamente la secuencia de binarización y erosión para la imagen S1-02.

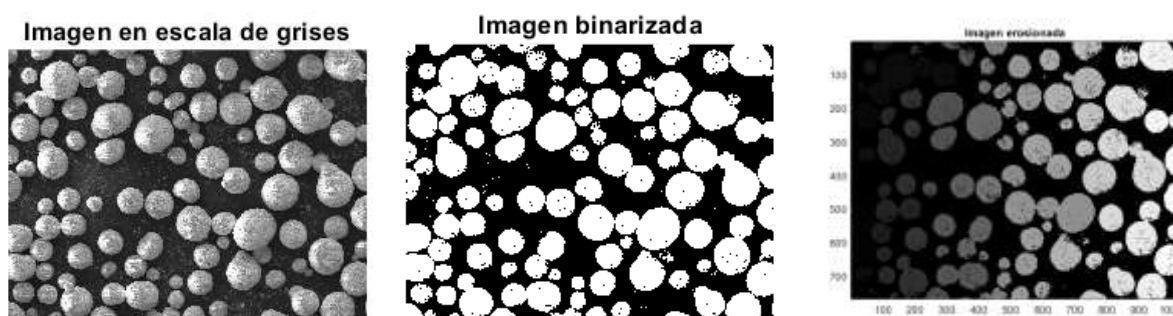


Figura 18. Imágenes obtenidas con *ObtencionArea.mat*.

MediaDiametros.mat

- Paso 1: Cargar los archivos procedentes de ObtencionArea.mat. Hay un archivo *.mat por cada imagen procesada.
- Paso 2: Convertir el área en diámetro a píxeles, adecuada a la escala de cada foto.

$$\text{Área} = r^2 * \pi \rightarrow \sqrt{\frac{\text{Área}}{\pi}} = r$$

El área está en píxeles. Sabiendo que la raya de la escala son 35 píxeles y la escala de la foto se puede pasar a μm . También sabemos que diámetro = 2*radio, por tanto:

$$\varnothing = 2 * \left(\sqrt{\left(\frac{\text{Área}}{\pi} \right) * \frac{\text{escala}}{35 \text{ píxeles}}} \right)$$

- Paso 3: Combinar en un solo vector todas las medidas de diámetro obtenidas de imágenes de un mismo material. Se obtienen 3 vectores.
- Paso 4: Calcular la media, el error y la desviación estándar para cada vector.

3.3. Fabricación de muestras imprimidas por 3D

3.3.1. Obtención de las pastas cerámicas

Las pastas imprimibles son el resultado de combinar el hidrogel de Pluronic (F-127®) con el material cerámico, dando lugar a un hidrogel cerámico. Esta preparación consta de dos partes diferenciadas, y descritas a continuación:

3.3.1.1. Preparación Hidrogel: Pluronic (F-127®) + Agua destilada

El hidrogel polimérico se preparó en una concentración en peso del 20 y 30% de Pluronic (F-127®) y se guardó en la nevera un mínimo de 24h. Esta medida se toma para asegurar que la mezcla esté en estado líquido/gel y se pueda mezclar con el material cerámico sólido, dada la viscosidad inversa del Pluronic. Así mismo al introducirlo en la nevera durante dicho período se asegura que las burbujas generadas durante el proceso de agitación mecánica mediante el *SpeedMixer* desaparezcan.

Los pasos seguidos para la preparación del hidrogel son los siguientes:

Pluronic (F-127®) 20%

- Mezclar 20g F-127® con 20g de H₂O y agitar 5 min a 3500rpm
- Añadir 60g de F-127® y agitar a 3500rpm 2:30 min.
- Repetir la agitación un total de 4 veces

Pluronic (F-127®) 30%

- Mezclar 30g F-127® con 30g de H₂O y agitar 5 min a 3500rpm
- Añadir 40g de F-127® y agitar a 3500rpm 2:30 min.
- Repetir la agitación un total de 4 veces



Figura 19. Fotografía de la preparación de los hidrogeles de Pluronic (F-127®).

3.3.1.2. Hidrogel cerámico

La composición de la mezcla imprimible depende de la proporción agente aglutinante/material cerámico que se quiera obtener, pero el proceso de preparación es el mismo.

- Añadir la cantidad del hidrogel de F-127 deseada.
- Añadir ¼ de la cantidad de material cerámico deseada
- Agitar a 3500rpm durante 1 minuto
- Repetir el paso b-c hasta llegar al 100% de cantidad cerámica deseada.

%	Hidrogel F-127 (g)	Mat. Cerámico (g)	Peso total (g)
30	9	18	26
40	18	12	30
50	13	13	26
60	12	18	30
70	9	21	30

Tabla 4. Composición de las pastas imprimibles

La **Tabla 4** muestra la cantidad de hidrogel y material cerámico necesarias en función del porcentaje de material cerámico de la pasta imprimible. Se prepara una mezcla con 80% de material cerámico, pero resulta demasiado densa para la impresión.

La **Figura 20** muestra algunas de las pastas imprimibles preparadas. En las tapas se indica la composición del hidrogel de Pluronic (F-127®) utilizado y el tipo de material cerámico utilizado, además de su peso relativo.



Figura 20. Algunas de las pastas imprimibles preparadas.

3.3.2. Configuración para la impresión

Para la impresión de los especímenes se ha llevado a cabo una serie de pasos. Primeramente, se diseña con SolidWorks, después se corrige el posicionamiento con Netfab, se divide en capas con Slic3r y finalmente se imprime en la impresora 3D del laboratorio. Los ejemplos de los apartados siguientes se centran en el caso de imprimir el cubo capa por capa, aunque en el caso de querer imprimir varias capas seguidas el procedimiento sería similar.

3.3.2.1. SolidWorks

SolidWorks® es un software de diseño CAD en 3D. Se ha utilizado para crear un archivo correspondiente a una capa del cubo que se quiere imprimir. Este archivo se ha ido sobreimprimiendo, cambiando para cada capa la altura en Z para crear el cubo final. Sus dimensiones de largo y ancho son de 1mm. Siguiendo el manual de Nordston (adjunto en 13A2Catálogo boquillas Nordston) el diámetro de la punta

utilizada es de 0,580mm (REF: 7005009). Teniendo en cuenta que la pasta al salir de la boquilla se expande, se aplica un factor del 10% sobre la medida de la boquilla para calcular la altura de la capa diseñada.

$$Alturacapa = \varnothing boquilla - (\varnothing boquilla \cdot 0,1) = 0,58 \text{ mm} - (0,58 \text{ mm} \cdot 0,1) = 0,522 \text{ mm} \quad [53]$$

La Figura 21 muestra el plano de la capa realizado con SolidWorks, en milímetros. En la Figura 22 se puede ver la capa diseñada en SolidWorks.

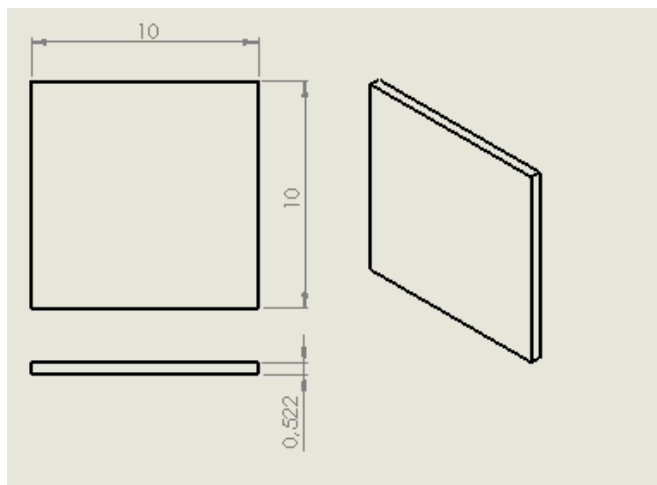


Figura 21. Plano de una capa realizado con Solid Works [mm]

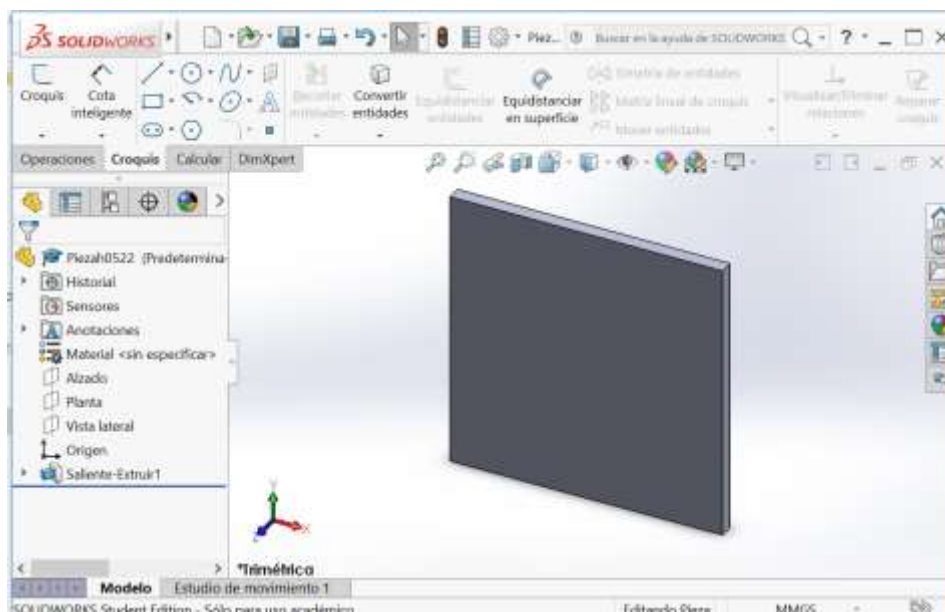


Figura 22. Captura de pantalla del diseño de la capa con Solidworks.

El archivo diseñado se exporta en formato *.stl. Corresponde al formato estándar de tecnologías aditivas, basándose en una malla de triángulos para definir la geometría de objetos 3D, sin incluir información de texturas, color o propiedades físicas [54].

3.3.2.2. Netfab

El archivo exportado de SolidWorks en formato *.stl se abre en el programa Netfab. Este es un programa para la visualización, reparación y transformación de archivos *.stl. Se utiliza para asegurar que el fichero es válido para la impresión y que cumple dos condiciones básicas [54]:

- Estanqueidad: el modelo debe de ser una única malla cerrada completamente.
- Tiene las normales hacia afuera: El modelo 3D está compuesto triángulos. Las diferentes facetas tienen un vector normal que indica su orientación, todas deben de estar orientadas hacia afuera de la pieza. Los softwares de modelado puede que no siempre orienten las caras de esta manera.

La figura diseñada es muy simple, y no necesita reparación. La orientación también es correcta. La **Figura 23** muestra la figura abierta en el software Netfab. Se puede apreciar que no existe ningún problema a reparar.

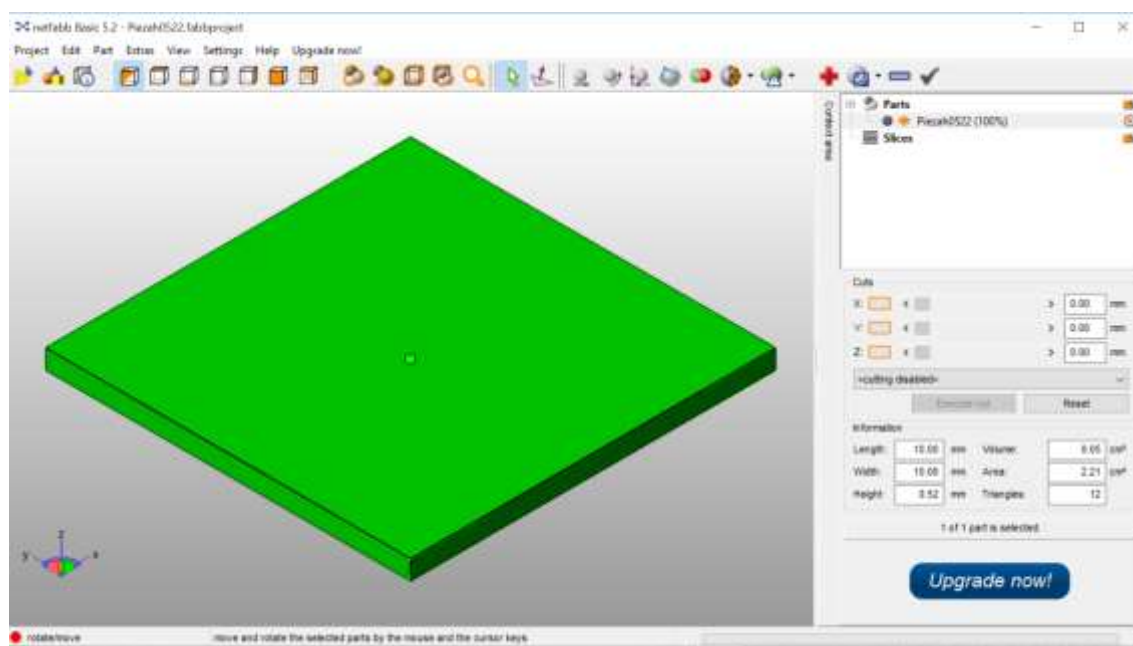


Figura 23. Captura de pantalla del software Netfab

3.3.2.3. Slic3r

El software Slic3r es empleado para transformar el formato *.stl a Gcode. Este último corresponde a CNC y es el código que indica a la impresora las posiciones a donde moverse y a qué velocidad hacerlo. Al utilizar el software se definen parámetros como distancia de capas, tipo de relleno o velocidad de movimiento. Esto determina las coordenadas X Y Z de cada posición de la boquilla. Si se imprime un cubo capa a capa es necesario copiar el archivo el número de capas necesario, modificando la altura Z para cada capa.

Utilizando el modo experto del programa (File > Preferences > Mode expert) se pueden visualizar todos los parámetros que se pueden configurar. El programa está estructurado en 4 apartados diferentes, organizados en las 4 pestañas siguientes:

- *Plater* (plato de impresión): se gestionan la pieza o piezas que se querrán imprimir. Permite visualizar la pieza imprimida en 2D y en 3D, capa por capa.
- *Print Settings* (configuración de impresión): se gestionan los parámetros de impresión como la altura de capa, densidad de llenado, tipo de llenado o ángulo de impresión.
- *Filament Settings* (configuración del filamento): se ajusta la temperatura de trabajo y el diámetro interior de la jeringuilla.
- *Printer settings* (configuración de la impresora): se ajustan parámetros de la impresora.

En este trabajo se ha modificado sobre todo con el apartado de *Print Settings*. En *Filament Settings* solo se ha indicado del diámetro de la jeringa, y en *Printer Settings* las dimensiones y coordenadas del plato de impresión. *Plater* se ha utilizado para las visualizaciones de la pieza.

Print settings cuenta con diferentes subapartados, algunos de ellos presentados a continuación:

- *Layers and Perimeters* (capas y perímetros): Se indica la altura de la primera capa (*first layer height*) y la altura de capa (*layer height*). El resto de parámetros no se activan y se dejan con un valor de 0 ya que no repercuten en la impresión final.

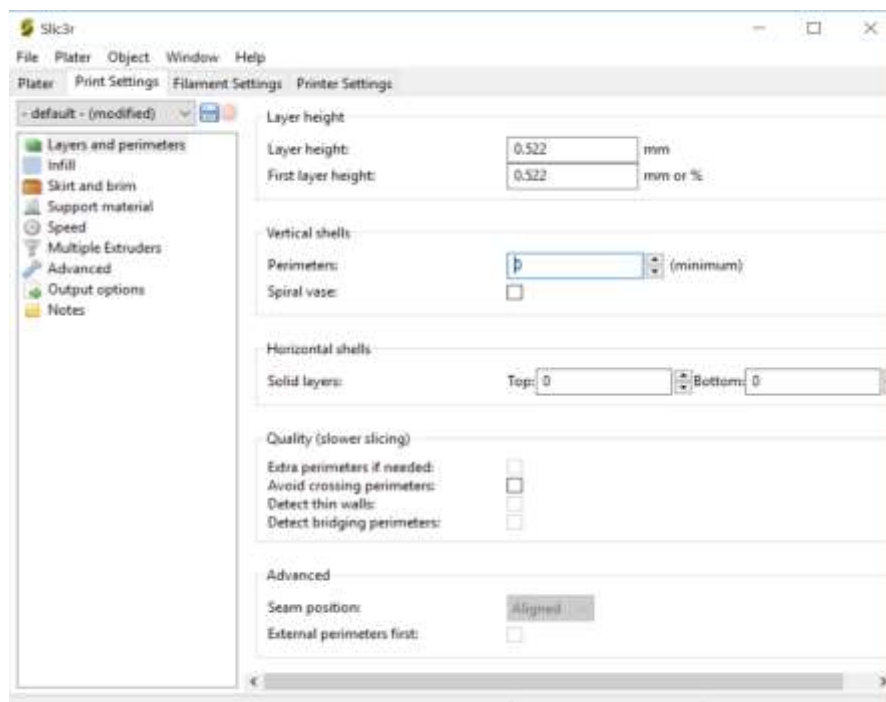


Figura 24. Configuración de la capa y el perímetro

- *Infill* (llenado): Determina la estructura interna de la pieza. Se indica el patrón de llenado (*fill pattern*), la densidad de llenado (*fill density*) y el ángulo de llenado (*fill angle*). En la Figura 25 y Figura 26 están ejemplificados los patrones de llenado y densidad de llenado [55].

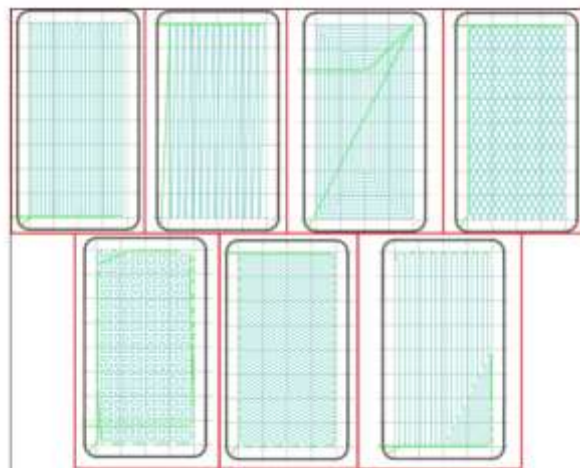


Figura 25. Patrón de llenado, de Izq-der y arriba-abajo: Rectilinear, line, concentric, honeycomb, hilbertcurve, archimedeananchors, octagramspiral [55]

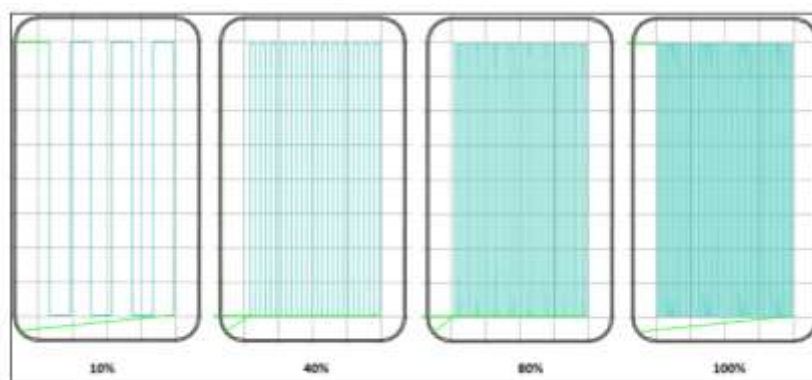


Figura 26. Densidad de llenado en porcentaje [55].

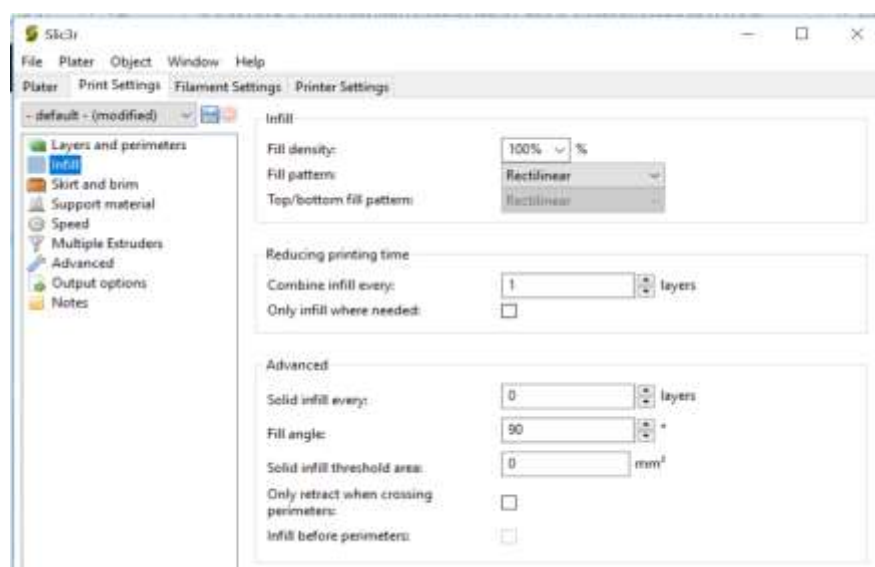


Figura 27. Configuración del llenado

La Figura 27 muestra la configuración del llenado. Se ha establecido un llenado rectilíneo de una densidad del 100%. El ángulo de llenado es de 90°.

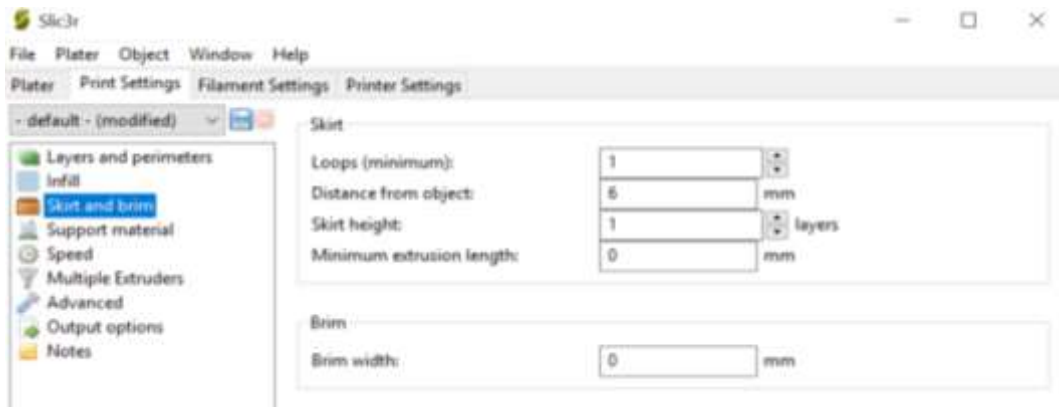


Figura 28. Configuración de rodeo y bordes

- *Skirt and brim* (rodeo y bordes): Previo a la impresión de la pieza en si se hace una extrusión para asegurar que no queda aire en la boquilla y la pasta fluye bien. Se puede escoger la cantidad de lazos que se harán alrededor de la pieza, y a qué distancia se encuentran. En este proyecto se ha trabajado con 1 lazo de skirt a 6mm de la pieza.
- *Speed* (velocidad): Este subapartado permite determinar la velocidad de movimiento para diferentes modos de la máquina [mm/s]. Los valores utilizados se han adaptado de trabajos de impresión de circona previa, comprobando que siguen siendo válidos para este proyecto.

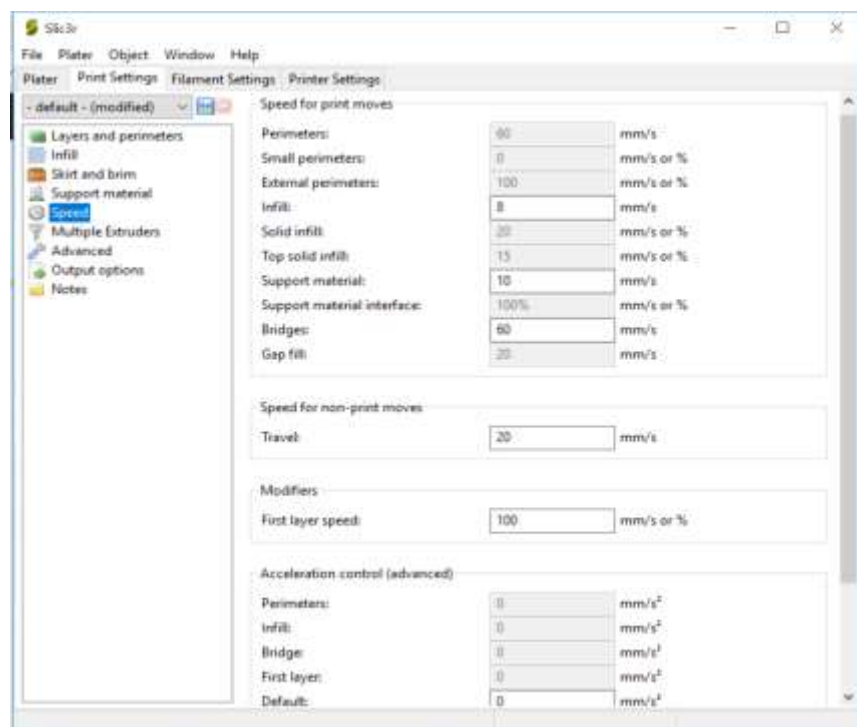


Figura 29. Configuración de la velocidad

El resto de subapartados del apartado *Print Settings* (*Multiple extruders, Advanced, Output Options y Notes*) no se han utilizado para este proyecto.

En *Filament Settings* se ha indicado el diámetro de la jeringa. Los parámetros de temperatura se han dejado en valor 0.

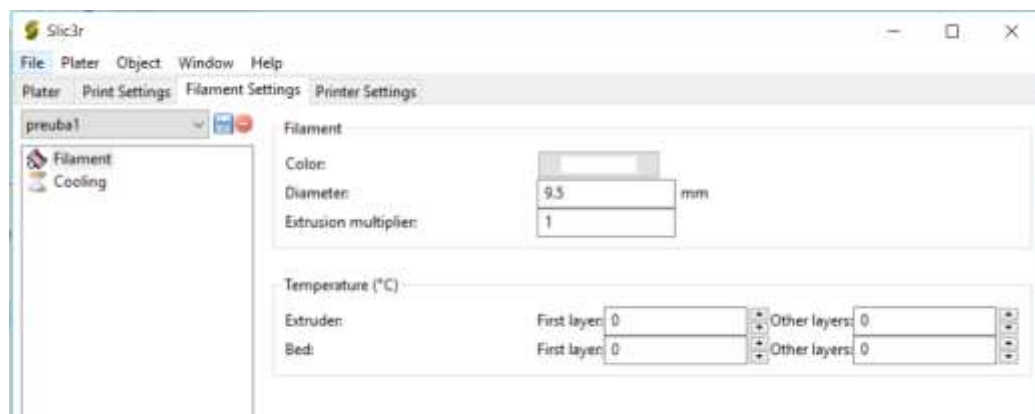


Figura 30. Configuración del filamento

Una vez establecidos los valores deseados en el software Slic3r, se puede guardar como una configuración determinada. Esta opción es muy útil si se imprime con diferentes materiales o si se están haciendo pruebas cambiando diferentes variables.

Como se ha comentado anteriormente, el archivo *.stl proveniente de Netfab se abre con Slic3r con la configuración establecida. El Software genera un código Gcode que la impresora puede leer. En el apartado *Plater* se puede ver una previsualización de las trayectorias, donde las líneas en verde corresponden al *skirt and brim* descrito (Figura 31 y Figura 32).

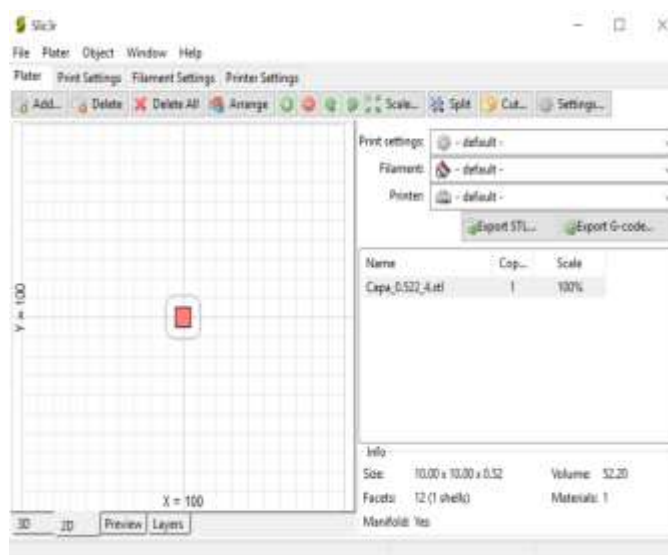


Figura 31. Apartado Plater. Modelo de la capa imprimible en 2D

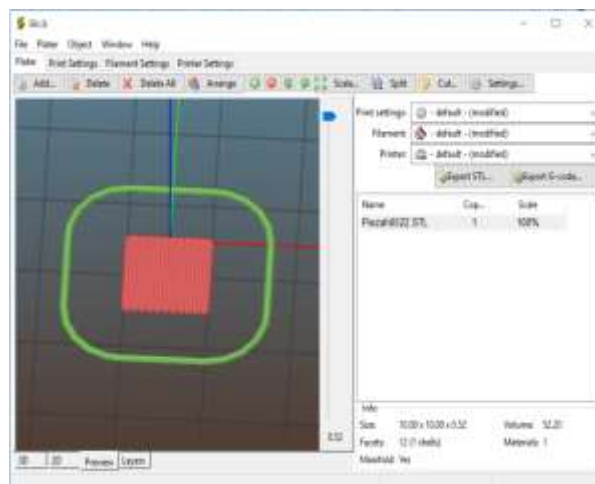


Figura 32. Apartado Plater. Modelo de la capa imprimible en 3D

En este proyecto se ha imprimido las piezas capa por capa. Esto quiere decir que se han generado archivos Gcode iguales a excepción de la altura, que se ha variado en cada capa. En la pestaña *Printer Settings* se ha modificado el parámetro *first layer height* sumándole 0,522 mm (altura de una capa).

3.3.2.4. BCN Dual Extruder

La impresora utilizada es la BCN 3D+ Dual Extruder equipada con dos extrusores, aunque solo se ha utilizado uno.

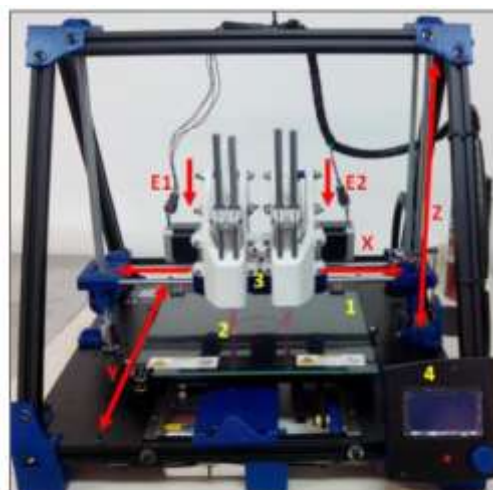


Figura 33. Impresora BCN 3D+ Dual Extruder

La **Figura 33** muestra un esquema de la impresora. En color están indicados los ejes X Y Z de la máquina. También en rojo se ven los extrusores E1 y E2. Numerados en amarillo, están las diferentes partes de la máquina:

- 1- Cama de cristal. Se desplaza a través del eje Y.
- 2- Boquillas de extrusión de la pasta cerámica.
- 3- Carro. Contiene los dos extrusores E1 y E2.
- 4- Pantalla. Permite seleccionar los programas a imprimir y navegar entre diferentes opciones.



Figura 34. Fotografía de las herramientas de impresión utilizados.

Las herramientas de impresión numeradas se muestran en la **Figura 34**.

- 1- Jeringa 3cc. REF Nordson EFD: 7012074
- 2- Cabeza de pistón para la jeringa (1). REF Nordson EFD: 7012074
- 3- Pistón. Forma parte del extrusor.
- 4- Boquilla diámetro 0.58mm. Nordston REF: 7005009
- 5- Soporte de extrusión.
- 6- Espátula/ cucharilla. Utilizada para introducir la pasta imprimible en la jeringa
- 7- Clave Allen. Utilizada para montar y desmontar el extrusor.

La secuencia de impresión seguida se presenta a continuación:

- 1- Llenar la jeringa de 3cc (1) de la pasta a imprimir utilizando la espátula (6). Cerrar con la cabeza de pistón de polietileno (2).
- 2- Colocar la boquilla Nordston (4)
- 3- Colocar la jeringa sobre el extrusor (5), introduciendo el pistón (3).
- 4- Atornillar el sistema al soporte de la impresora, utilizando la llave allen (7). Asegurarse de encajar los dientes del eje del extrusor con las hendiduras del pistón.

- 5- Encender la impresora.
- 6- Comprobar que se extruye el material correctamente
Prepare > Move Axis > Move 0.1mm > Extruder Right
- 7- Desde la tarjeta SD, seleccionar el archivo correspondiente.
- 8- Imprimir

3.3.3. Muestras imprimidas

3.3.3.1. Muestras imprimidas de 3Y-TZP

En una primera fase del proyecto se imprimieron 30 muestras de 3Y-TZP, esquematizado en la **Tabla 5**:

- Las 19 primeras muestras corresponden a un mismo peso de hidrogel (30% F-127) y velocidad de impresión (20 mm/s), pero diferentes porcentajes de polvo cerámico. Los porcentajes 3Y-TZP utilizados son 30% (muestras 1-3), 40% (muestras 4-7), 50% (muestras 8-10), 60% (muestras 11-14) y 70% (muestras 15-17). Se elaboró una pasta con un 80% de contenido cerámico, pero resultaba demasiado densa para su impresión.
- Las muestras 18 y 19 mantienen la velocidad de impresión de 20 mm/s y un contenido cerámico de 70% 3Y-TZP, pero reducen del peso del hidrogel cerámico a 20%. Las muestras 25-27 se obtuvieron siguiendo las mismas condiciones.
- Las muestras 20-23 se imprimieron a una velocidad de 100mm/s. Su composición consiste en un 30% de hidrogel cerámico y un 70% de peso cerámico.
- La muestra 24 se obtuvo con las mismas condiciones que las muestras 15-17.
- Las muestras 28-30 se imprimieron a 20mm/s, con una composición de 25% hidrogel y 70% de peso cerámico.
- La impresión estuvo dividida en 10 tandas, correspondientes a 10 días de trabajo diferentes.

MUESTRAS 3Y-TZP			
#	Composición	Velocidad	
1	30% F-127 30%3Y-ZrO ₂	20 mm/s	
2			
3			
4	30% F-127 40%3Y-ZrO ₂		
5			
6			
7	30% F-127 50%3Y-ZrO ₂		
8			
9			
10	30% F-127 60%3Y-ZrO ₂		
11			
12			
13	30% F-127 70%3Y-ZrO ₂		
14			
15			
16	20% F-127 70%3Y-ZrO ₂		
17			
18			
19	30% F-127 70%3Y-ZrO ₂	100 mm/s	
20			
21			
22	30% F-127 70%3Y-ZrO ₂	20 mm/s	
23			
24			
25	20 % F-127 70%3Y-ZrO ₂		
26			
27			
28	25% F-127 70%3Y-ZrO ₂		
29			
30			

Tabla 5. Composición y velocidad de impresión muestras 3Y-TZP

3.3.3.2. Muestras imprimidas de material compuesto 3Y-TZP/8Y-TZP

En una segunda fase de impresión se imprimieron muestras de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP.

- Las 10 muestras imprimidas se imprimieron a una velocidad de 20 mm/s y con una misma composición.
- La composición de las pastas utilizadas fue de 25% hidrogel cerámico y 70% de peso cerámico, siendo 3Y-TZP ó 8Y-TZP.
- Se prepararon dos jeringas de extrusión, una para cada tipo de pasta cerámica.
- La impresión estuvo dividida en 4 tandas, correspondiendo a 4 días de trabajo diferentes.

MUESTRAS COMPUESTAS 3Y-TZP/8Y-TZP		
#	Composición	Velocidad
31	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂	20 mm/s
32	+	
33	25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂	
34	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂	
35	+	
36	25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂	
37	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂	
38	+ 25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂	
39	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂	
40	+ 25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂	

Tabla 6. Composición y velocidad de impresión muestras 3Y-TZP/8Y-TZP

Siguiendo los pasos descritos en los apartados anteriores se imprimieron un total de 40 especímenes.

Las 30 primeras muestras del apartado 3.3.3.1, corresponden a la búsqueda de composición óptima de la pasta de impresión de 3Y-TZP. Se probaron diferentes composiciones y velocidades de impresión. Una vez calculada la densidad de todas las opciones valoradas, se establece que aquella con la mayor densidad es la composición óptima de impresión.

En la segunda fase de impresión - correspondiente al apartado 3.3.3.2 - y una vez determinada la composición óptima de impresión para 3Y-TZP, se procede a imprimir bicapas de 3Y-TZP / 8Y-TZP. La composición óptima de la pasta imprimible de 8Y-TZP (25% F-127 + 70% 8Y-ZrO₂) se ha extraído del trabajo de final de grado llevado a cabo por Laura Cabezas i Peñalva en el grupo de investigación CIEFMA-UPC y titulado “3D Printing of Solid Oxide Fuel Cells” [56].

3.3.3.2.1 Nomenclatura

Las 7 muestras de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP pulidas y posteriormente caracterizadas corresponden a los especímenes nº 31-40 (segunda fase de impresión). Las muestras se sinterizan siguiendo tres ciclos diferentes, como se comentará más adelante. Llegados a este punto de este proyecto se propone un cambio en la nomenclatura de las piezas según la **Tabla 7**:

#	Código
40	1300_1
39	1300_2
31	1450_1
32	1450_2
33	1450_3
37	1600_1
38	1600_2

Tabla 7. Nomenclatura bicapas

Este cambio de nomenclatura permite identificar de manera más fácil las bicapas según su temperatura de sinterización.

3.3.3.3. Sinterización

La sinterización es un proceso por el cual se calientan las muestras a temperaturas inferiores a las de fusión de la mezcla, incrementándose su fuerza y resistencia [57]. Existen diferentes diagramas de temperatura, en función de la relación tiempo-temperatura que se establezca. El horno de sinterización utilizado tiene capacidad para almacenar hasta 9 programas diferentes.

Las 30 primeras muestras se sinterizaron todas a 1450°C, con el fin de controlar todas las variables que pudieran afectar a la densidad de las muestras. Las bicapas, por el contrario, se han sinterizado con 3 programas diferentes con el fin de estudiar cómo el sinterizado afecta a las propiedades mecánicas de los especímenes. Los ciclos programados siguen las curvas de sinterización de la **Figura 35**, **Figura 36** y **Figura 37**, con temperaturas máximas de 1300°C, 1450°C y 1600°C respectivamente.

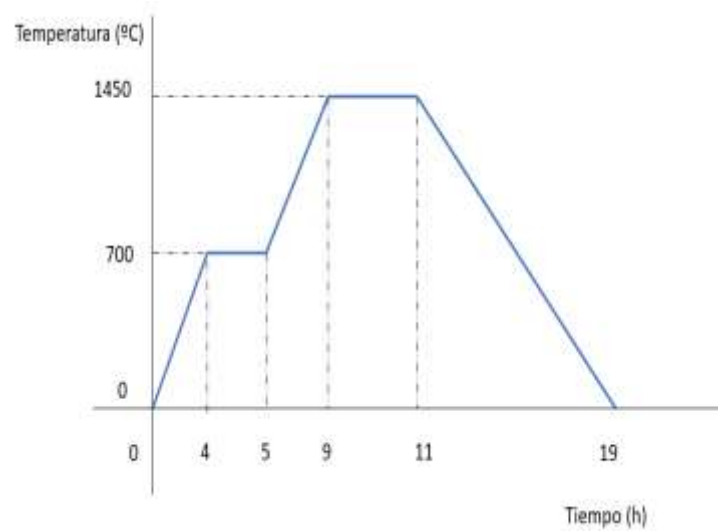
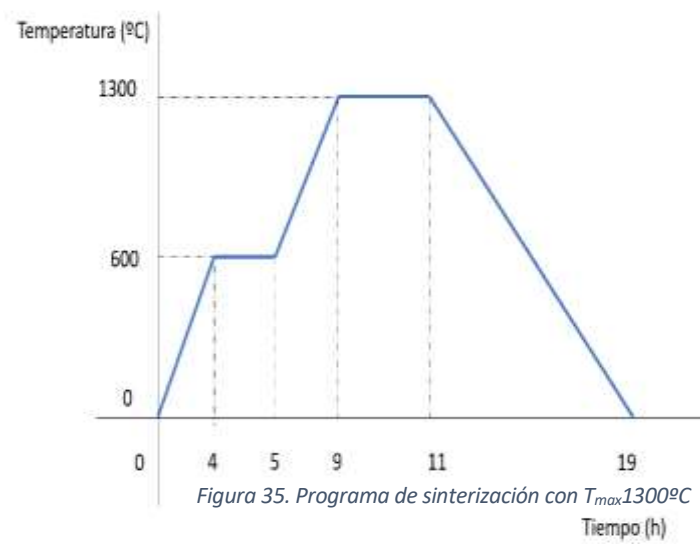


Figura 36. Programas de sinterización con $T_{max} 1450^{\circ}C$

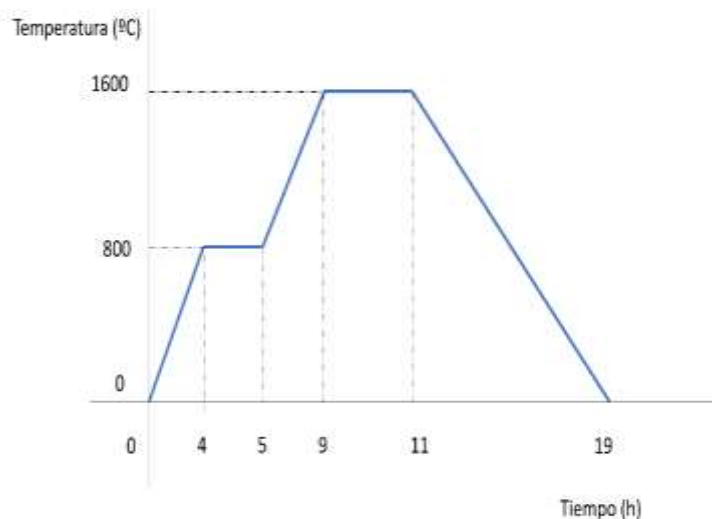


Figura 37. Programa de sinterización con $T_{max} 1600^{\circ}C$

3.4. Caracterización de las muestras imprimidas

Los especímenes imprimidos en la primera fase de impresión se han caracterizados según su densidad. Las bicapas se han caracterizados según su densidad, porosidad y dureza de Vickers. También se han prestado especial interés a su interfase.

3.4.1. Densidad según Arquímedes

Para el cálculo de la densidad de las mezclas sinterizadas se ha utilizado el método de Arquímedes. Este método se basa en el principio de Arquímedes, que afirma que un cuerpo sumergido en un fluido en reposo experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso del fluido desalojado [58]. Primero se pesa el objeto en aire (m_1), y posteriormente en agua destilada (m_2). La diferencia entre $m_2 - m_1$ es la masa desplazada, y conociendo la densidad del agua ($1g/cm^3$) se puede convertir a unidades de volumen [59].

$$\rho = \frac{m_1 \text{ [g]}}{v \text{ [cm}^3\text{]}} \quad \text{dónde } v = \frac{m_1 - m_2 \text{ [g]}}{1 \text{ [g/cm}^3\text{]}}$$

La balanza utilizada disponía de un soporte para poder calcular tanto el peso en aire como en agua destilada, además de la función que permitía calcular la densidad directamente.

Se asume que el F-127 se ha evaporado durante la sinterización y por tanto no hace falta utilizar la regla de mezclas para obtener la densidad teórica. La densidad del material cerámico está proporcionada por

el fabricante: para 3Y-TZP es de $6,05 \text{ g/cm}^3$ y $5,9 \text{ g/cm}^3$ para 8Y-TZP [60]. En el caso de bicapas se utiliza la ley de densidades mixtas combinando $6,05 \text{ g/cm}^3$ (3Y-TZP) y $5,9 \text{ g/cm}^3$ (8Y-TZP) para obtener $5,975 \text{ g/cm}^3$



Figura 38. Balanza utilizada para medir la densidad por el método de Arquímedes.

3.4.2. Pulido

El siguiente paso es el pulido de las piezas. Dado que las piezas son bicapas y es la interfase la parte de mayor interés se pulió la cara vertical de las piezas. Para ello se siguió una secuencia de 8 paños de pulir con diferentes contenidos de diamante (Figura 39).



Figura 39. Paños utilizados. Numerados: Arriba, de izq a der 1-4. Abajo, de izq a der 5-8

La Tabla 8 muestra los 8 paños según la secuencia de utilización, el nombre, la duración utilizada y los diferentes líquidos abrasivos añadidos (Figura 40).

#	Nombre	Duración (min)	Observaciones
1	P80	5	Pulir con agua
2	P320	10	
3	P600	10	
4	P1200	10	
5	P2500	15	
6	MD Dac 6 μ	10	Pasta de pulir 6 μ y lubricante
7	MD Dac 3 μ	10	Pasta de pulir 3 μ y lubricante
8	MD Nap	20	Pasta de sílica

Tabla 8. Secuencia de pulido utilizada.

A continuación, se muestra una imagen de los líquidos abrasivos utilizados durante el pulido, además del agua destilada Figura 40.



Figura 40. Lubricante, pastas de pulir y agua destilada.

El pulido se realizó de manera manual utilizando la pulidora de la Figura 41, cogiendo las piezas con la mano y trazando la forma de un ocho encima del paño. Después del tiempo necesario, se utilizó el microscopio óptico (Figura 42) para comprobar que se había realizado un pulido uniforme y se podía seguir al siguiente paño.



Figura 41. Pulidora manual utilizada



Figura 42. Microscopio óptico

A pesar de que el pulido manual no garantiza que las dos caras opuestas de la pieza fueran plano paralelas, se intentó conseguirlo durante el pulido. Un error en la planaridad de las caras en este paso puede arrastrarse y afectar en los posteriores estudios de caracterización.

3.4.3. Porosidad

La porosidad se define como la capacidad de ciertos materiales de absorber o dejar pasar a través de sí ciertas sustancias en fase líquida o gaseosa, por medio de espacios vacíos presentes en la estructura [61]. Se ha calculado a partir de las imágenes obtenidas con el microscopio óptico Olympus BX53M (Figura 44). Este microscopio se ha utilizado con el software de análisis de Imágenes *Stream Start* que permite exportar las imágenes para su posterior análisis (Figura 43).

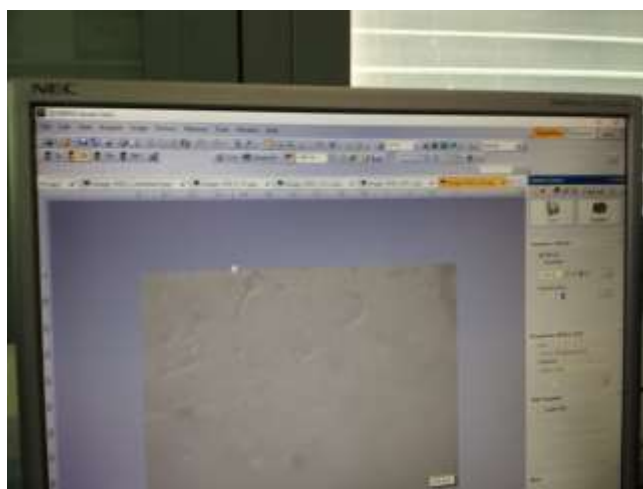


Figura 43. Software Stream Start



Figura 44. Microscopio Óptico Olympus BX53M

Para cada muestra, se identificó la parte 3Y-TZP, 8Y-TZP y la interfase, y se tomaron varias fotografías de cada parte. Las imágenes se etiquetaron siguiendo la lógica siguiente: “Image_nombremuestra_partepieza_numerofotografia.jpg”. De esta forma, el archivo etiquetado como “Image_1300_1_3Y_1.jpg” correspondería a la primera imagen de la parte 3Y-TZP de la muestra 1300_1.

En la siguiente **Tabla 9** se muestra la cantidad de imágenes tomadas para cada imagen, clasificadas según la zona de adquisición.

	3Y		8Y		INTERFASE		TOTAL
1300_1	2		3		4		9
1300_2	2		3		4		9
1450_1	3		2		5		10
1450_2	2		2		5		9
1450_3	2		1		4		7
1600_1	3		3		3		9
1600_2	2		3		3		8

Tabla 9. Número de imágenes tomadas para cada muestra, clasificadas según la zona de adquisición

Utilizando el programa ImageJ en las imágenes exportadas se ha trazado el área que ocupan los poros, calculado su área en píxeles. Dividiendo el área de los poros por los píxeles totales de la imagen se consigue un porcentaje de porosidad.

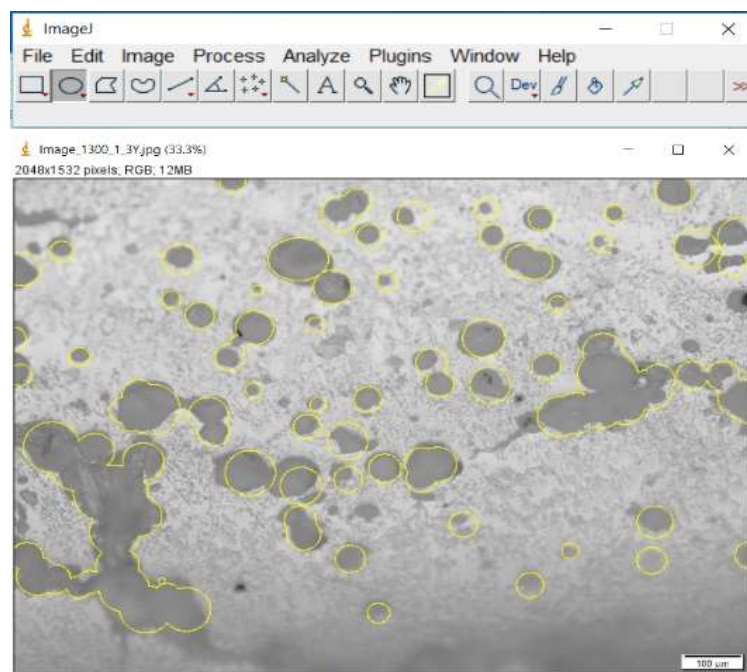


Figura 45. Cálculo de la porosidad utilizando ImageJ

Se ha estudiado la porosidad de las partes 3Y-TZP, interfase y 8Y-TZP para las piezas sinterizadas a diferentes temperaturas con el fin de determinar cómo el contenido de itria afecta a la porosidad y cómo se ve afectado por la temperatura de sinterización utilizada.

3.4.3.1. Adhesión de la interfase

La interfase de las bicapas es una zona muy interesante por su condición de unión entre los materiales cerámicos. En este proyecto se ha estudiado la adhesión de la interfase a partir de las fotografías realizadas con el microscopio óptico Olympus BX53M. Para cada muestra compuesta 3Y-TZP/8Y-TZP se ha determinado cualitativamente si eran interfases con buena o mala adhesión. Una interfase con buena adhesión se considera aquella en la que no se aprecia una línea divisoria clara entre 3Y-TZP y 8Y-TZP. En el caso de que si la hubiera se consideraría una interfase no con mala adhesión.

3.4.4. Propiedades mecánicas

3.4.4.1. Dureza de Vickers

El ensayo a la dureza de Vickers se utiliza para determinar la dureza de un material mediante la penetración en él de un diamante piramidal tetraédrico con un ángulo entre aristas de 136° . El valor numérico de la dureza se expresa según la fórmula:

$$Hv = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,8544P/d^2$$

Donde:

P= carga sobre el diamante piramidal, en kgf

α = ángulo entre las aristas del diamante piramidal opuestas, en grados

d= media aritmética de las diagonales de la huella tras eliminar la carga, en mm

Se ha utilizado un indentador EmcoTest Dura Scan (Figura 46). Se realizaron indentaciones de HV10, HV5.



Figura 46. Indentador EmcoTest utilizado

En un inicio se intentó hacer un ensayo de HV10 colocando la pieza directamente sobre la platina negra, pero la pieza se rompió (pieza 1450_3). Se dedujo que la causa era que las piezas no eran completamente plano paralelas y decidió preparar las piezas para el ensayo.

3.4.4.1.1 Preparación ensayo Vickers

Se necesitaba colocar las piezas en un material que pudiera corregir la no-planaridad de las piezas, lo suficientemente duro para soportar el ensayo Vickers y que solidificara en un tiempo razonable. El material escogido fue la escayola dental de tipo 4 GC *Fujirock* de la marca GC.

- a. Mezclar 100g de yeso con 20ml de agua
- b. Colocar el yeso en los potecitos preparados
- c. Poner en la vibradora durante 40s para eliminar las burbujas.
- d. Cuando el yeso esté a punto de fraguar, colocar las muestras intentando que la cara pulida quede recta.



Figura 47. Proceso de preparación de las muestras para el ensayo Vickers. Der-izq, paso a, c y d.

4. Resultados

En el siguiente apartado se presentan los resultados y discusiones obtenidas de los métodos y equipos presentados en la sección anterior.

4.1. Caracterización del material original

4.1.1. Estructura cristalina

Se han graficado los resultados de la cristalografía para el Pluronic (F-127®) y los materiales cerámicos 3Y-TZP y 8Y-TZP. A continuación, se muestra la gráfica XRD normalizada para el Pluronic (F-127®) (Figura 48).

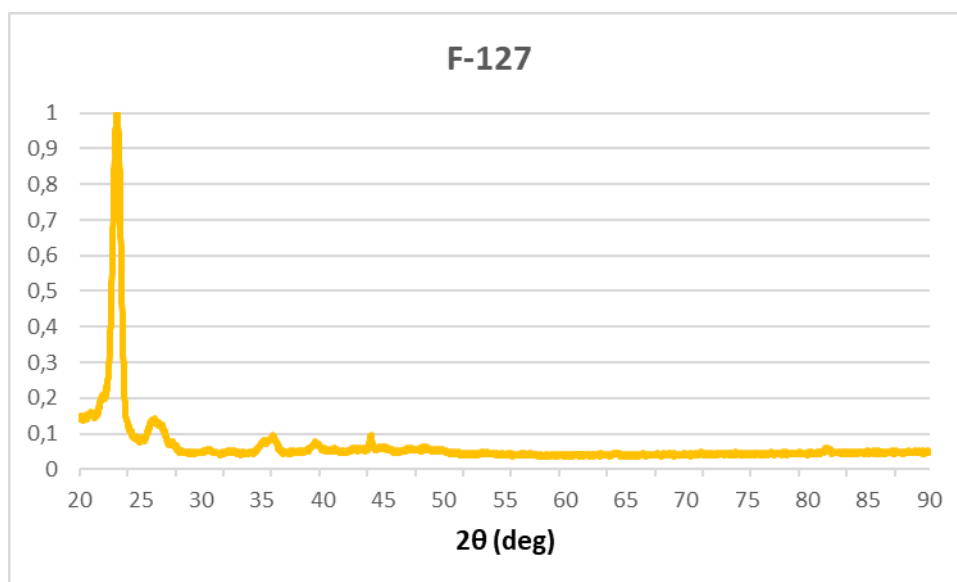


Figura 48. Gráfica XRD de F-127.

Las gráficas de los materiales cerámicos se han comparado con los valores encontrados en la bibliografía y característicos de la circona estabilizados con itria [62] [63] [64] [65]. De esta manera se ha detectado las fases presentes en cada material. Solo se ha graficado el intervalo 28- 39 en el eje X, ya que resulta el más representativo. A continuación, se muestra un patrón de referencia utilizado además de las gráficas normalizadas obtenidas para cada material (Figura 49, Figura 50 y Figura 51).

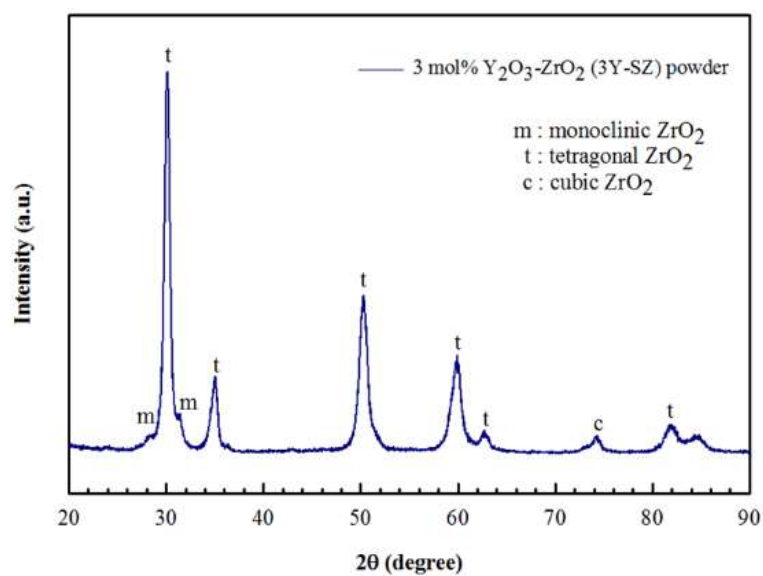


Figura 49. Patrón de referencia utilizado. Extraído de [62].

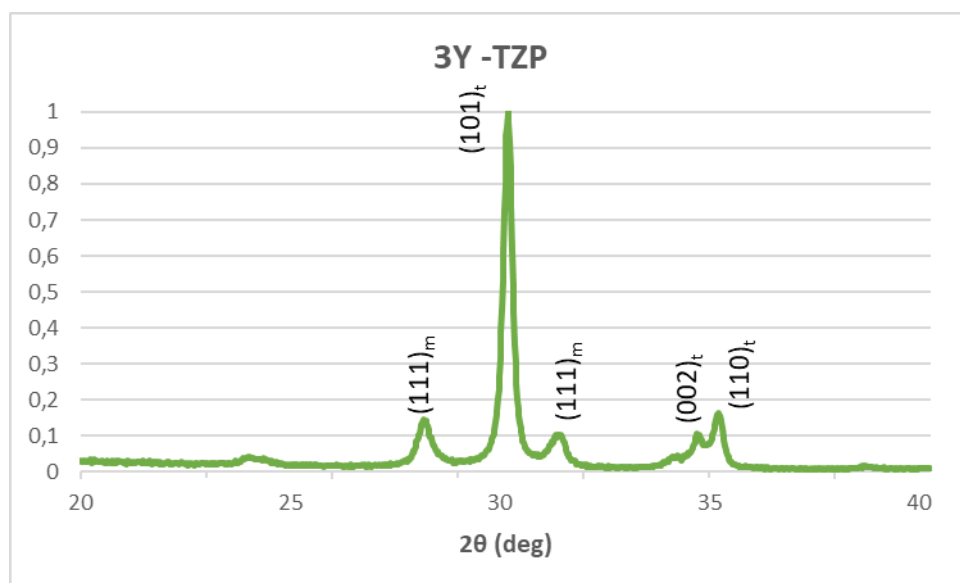


Figura 50. Gráficas XRD 3Y-TZP.

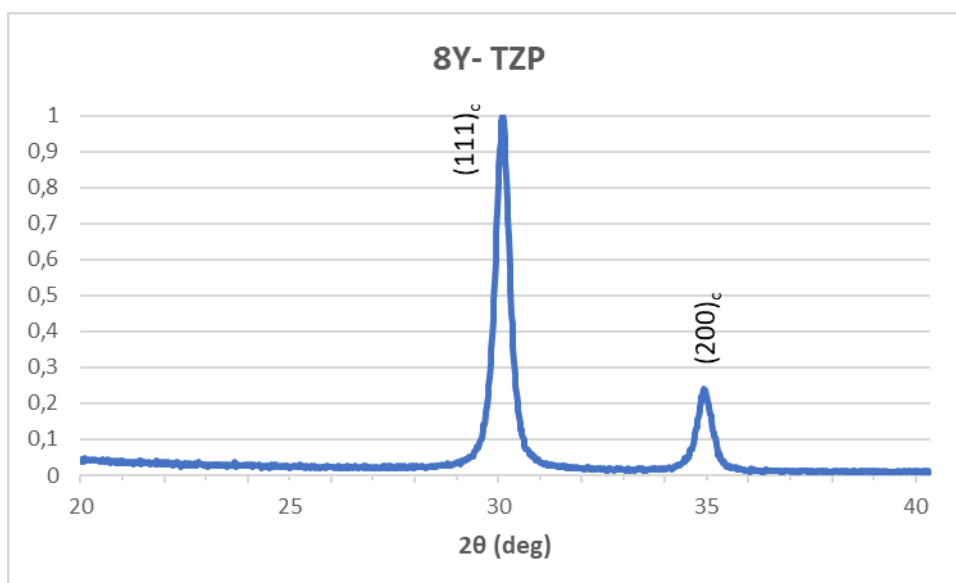


Figura 51. Gráfica XRD 8Y-TZP.

Observando los gráficos anteriores se puede concluir que el 3Y-TZP presenta una mezcla de fase monoclinica y tetragonal. En el rango estudiado, el 8Y-TZP presenta picos de fase cúbica.

4.1.2. Tamaño de grano

Utilizando los programas de MATLAB descritos en el apartado 3.2.2 se obtiene el diámetro medio de las partículas en cada foto. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Material	Diámetro medio $\bar{\phi}$ (μm)	Desviación estándar σ (μm)
3Y-TZP	38,9	19,2
8Y-TZP	23,5	7,5
F-127	401,5	70,1

Tabla 10. Diámetro medio para los materiales utilizados

Los resultados obtenidos concuerdan con las imágenes adquiridas con el microscopio Electrónico de Barrido. A modo de comprobación, se muestra una sección de una fotografía de cada material junto con su escala de adquisición en las Figura 53, Figura 54 y Figura 55.

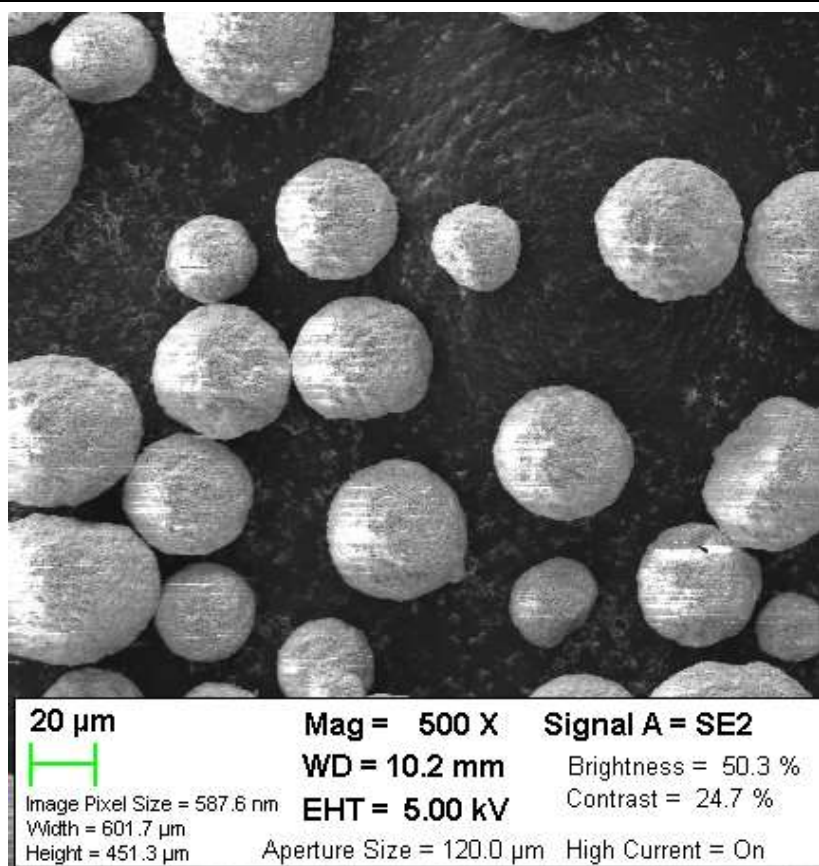


Figura 53. Sección de una imagen de 3Y-TZP obtenida con el MEB

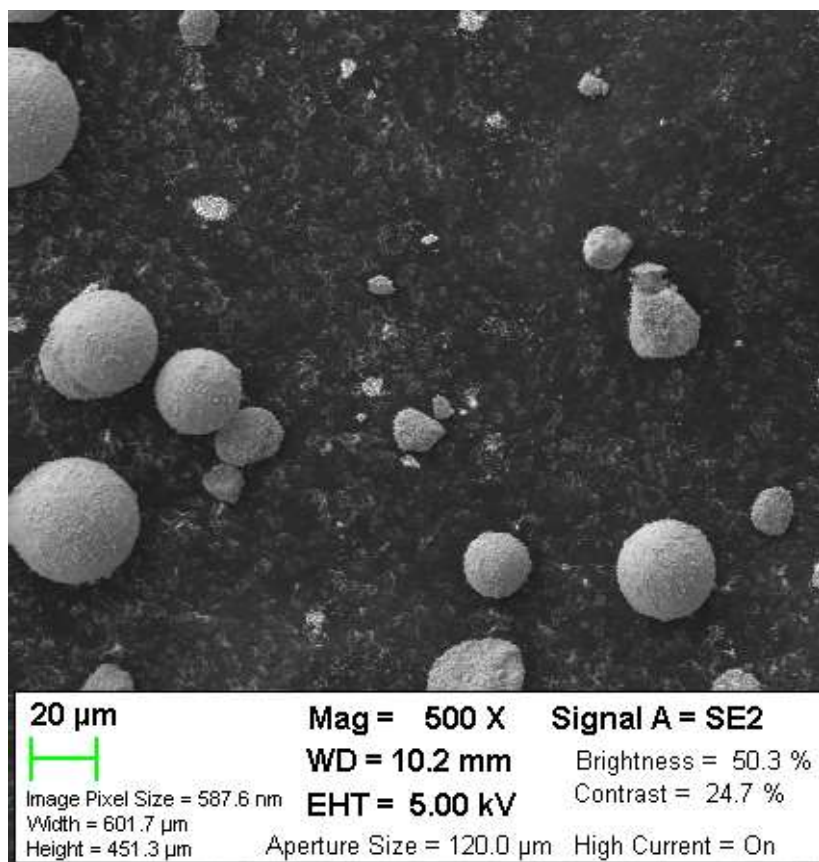


Figura 54. Sección de una imagen de 8Y-TZP obtenida con el MEB

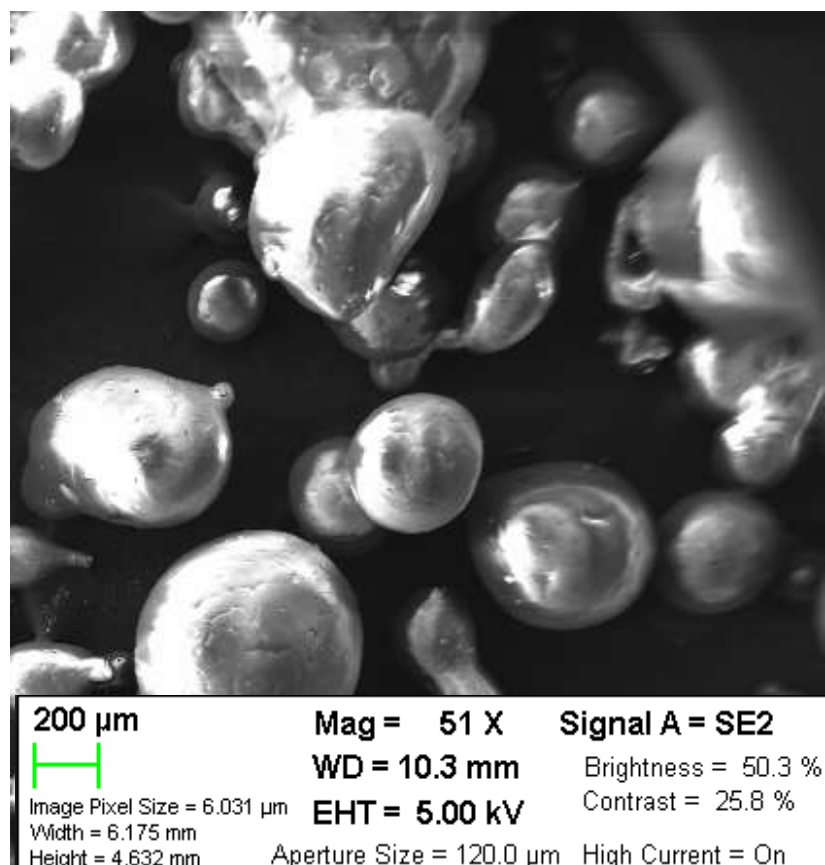


Figura 55. Sección de una imagen de F-127 obtenida con el MEB

En la Figura 53 se pueden ver 10 granos completos de 3Y-TZP obtenidos con el Microscopio Electrónico de Barrido. Se aprecian granos de color gris claro, de forma esférica y consistencia uniforme. Viendo los granos de la imagen, y teniendo en cuenta la escala utilizada, el diámetro medio calculado ($38,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$) es plausible.

En la Figura 54 hay 8 granos completos de 8Y-TZP. Su color es gris, más oscuro que los granos de 3Y-TZP. La consistencia y la superficie se aprecian uniformes. De nuevo, el diámetro medio obtenido ($23,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$) parece plausible según la imagen.

La última imagen, la Figura 55, muestra una imagen MEB de F-127. A primera vista, se aprecia muy diferente a las últimas dos comentadas. Son granos con tendencia esférica, pero no uniformes. Son de color gris claro, de superficie lisa y brillante. Contrastando el valor del diámetro medio calculado ($401,5 \pm 16,1 \mu\text{m}$) con los granos presentes en la imagen, se concluye que sí parece un valor razonable.

4.2. Muestras imprimidas 3Y-TZP

4.2.1. Preparación de las pastas imprimibles

Siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente, se prepararon pastas imprimibles combinando el hidrogel de Pluronic (F-127®) con el material cerámico y dando lugar a un hidrogel cerámico. Las pastas contienen entre 30 y 70% material cerámico, como se puede ver en la **Tabla 4**. Se pudo apreciar que la fluidez de la pasta es menor a medida que el porcentaje de material cerámico aumenta.



Figura 56. Pasta imprimible. Composición: 25% F-127 y 70 % 3Y-TZP

4.2.2. Impresión de las muestras

Siguiendo los pasos descritos en el apartado 3.3.2 se imprimen diferentes especímenes, con composiciones diferentes. Un esquema de la composición de los especímenes impresos se puede ver en la **Tabla 5**. La **Figura 57** muestra los 15 primeros especímenes impresos previos a su sinterización.



Figura 57. Fotografía de los 15 primeros especímenes impresos.



Figura 58. Detalle de los especímenes de izq a der: 28, 29 y 30.

La **Figura 58** muestra el detalle de tres especímenes imprimidos, concretamente los números 28, 29 y 30. Se pueden ver las diferentes capas estructurales de los cubos.

Como se ha comentado en el apartado anterior, la composición de las pastas imprimibles determina su fluidez. La fluidez repercute directamente en el resultado de la impresión. Esto es debido a que la impresora utilizada funciona por extrusión. Por tanto, una pasta fluida ofrecerá poca resistencia y pasará fácilmente por la boquilla. Como contrapartida, una pasta muy fluida puede pasar por la boquilla sin necesidad del impulso del eyector, descontrolando la impresión. Si se trata de imprimir con una pasta muy densa se puede embozar la boquilla, imposibilitando también la impresión. El objetivo es por tanto encontrar la composición de la pasta que sea suficientemente fluida para que pase sin problemas por la boquilla, pero a la vez permita una impresión controlada y que tras la sinterización tenga una densidad elevada.

Tras la impresión de las diferentes composiciones de pastas imprimibles se pudo apreciar que aquéllas con porcentaje cerámico menor a 60% eran muy fluidas y parecían inadecuadas para la impresión. Las de contenido cerámico 60% y 70%, por el contrario, permitían una impresión más controlada y aparentemente más indicada para la impresión en 3D. Aun así, esta es una valoración cualitativa que faltaría respaldar con los resultados del cálculo de la densidad.

4.2.3. Sinterizado

Todos los especímenes se han sinterizado según los ciclos descritos en 3.3.3.2.1. Después del ciclo se puede apreciar una disminución de volumen a simple vista, además de una mayor dureza (**Figura 59**). Algunas de las piezas se rompieron durante el sinterizado. Este fue el caso para las muestras 25, 26 y 27, todas con una misma composición de 20 % de hidrogel cerámico y un peso de contenido cerámico 3Y-TZP del 70%.

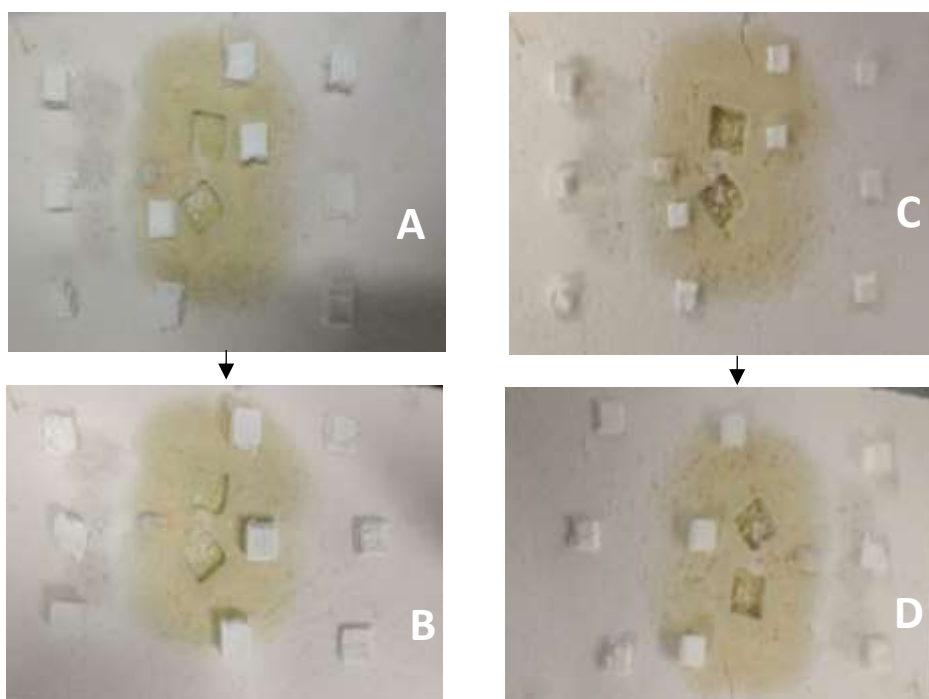


Figura 59. Dos tandas de muestras. Pre-sinterizadas (A, C) y sinterizadas (B, D)

4.2.4. Densidad según Arquímedes

La caracterización de los especímenes monocapa imprimidos en la primera fase de impresión consiste en calcular la densidad según Arquímedes. Los valores en porcentaje se han calculado respecto a los teóricos: 6,05 g/cm³ para 3Y-TZP y 5,9g/cm³ para 8Y-TZP.

En la primera fase de impresión todos los especímenes fueron sinterizados con una temperatura máxima de 1450°C según el ciclo especificado en la **Figura 36**. A continuación, en la **Tabla 11**, se muestra la densidad para cada muestra. Se han combinado las muestras de una misma composición con el fin de procesarlos juntos y obtener la media de densidad y desviación estándar. Los valores en porcentaje superiores al 90% se han resaltado.

La **Figura 60** muestra una gráfica con los valores de densidad para cada muestra de la primera fase de impresión. Las unidades del eje y es % ya que se expresa en porosidad. La **Figura 58** muestra la gráfica de la media de la densidad para cada composición.

MUESTRAS 3Y-TZP							
#	Composición		Velocidad mm/s	Densidad g/cm³	Densidad media g/cm³	Desv. Est g/cm³	$\frac{d_{experimental}}{d_{teórica}}*100$ %
1	30% F-127	30%3Y-ZrO ₂	20 mm/s	3,969	3,932	0,237	65,6%
2				4,148			68,6%
3				3,678			60,8%
4	30% F-127	40%3Y-ZrO ₂		4,058	4,181	0,135	67,1%
5				4,261			70,4%
6				4,076			67,4%
7				4,329			71,6%
8	30% F-127	50%3Y-ZrO ₂		4,667	4,445	0,385	77,1%
9				4,001			66,1%
10				4,668			77,2%
11	30% F-127	60%3Y-ZrO ₂		4,676	4,928	0,453	77,3%
12				4,449			73,5%
13				5,128			84,8%
14				5,459			90,2%
15	30% F-127	70%3Y-ZrO ₂		5,228	5,432	0,141	86,4%
16				5,542			91,6%
17				5,502			90,9%
24				5,457			90,2%
18	20% F-127	70%3Y-ZrO ₂	20 mm/s	5,377	5,407	0,042	88,9%
19			5,436	89,9%			
20	30% F-127	70%3Y-ZrO ₂	100 mm/s	4,456	4,653	0,195	73,7%
21				4,916			81,3%
22				4,575			75,6%
23				4,663			77,1%
28	25% F-127	70%3Y-ZrO ₂	20 mm/s	5,640	5,650	0,010	93,2%
29				5,659			95,9%
30				5,651			95,8%

Tabla 11. Resultados de densidad muestras primera fase de impresión

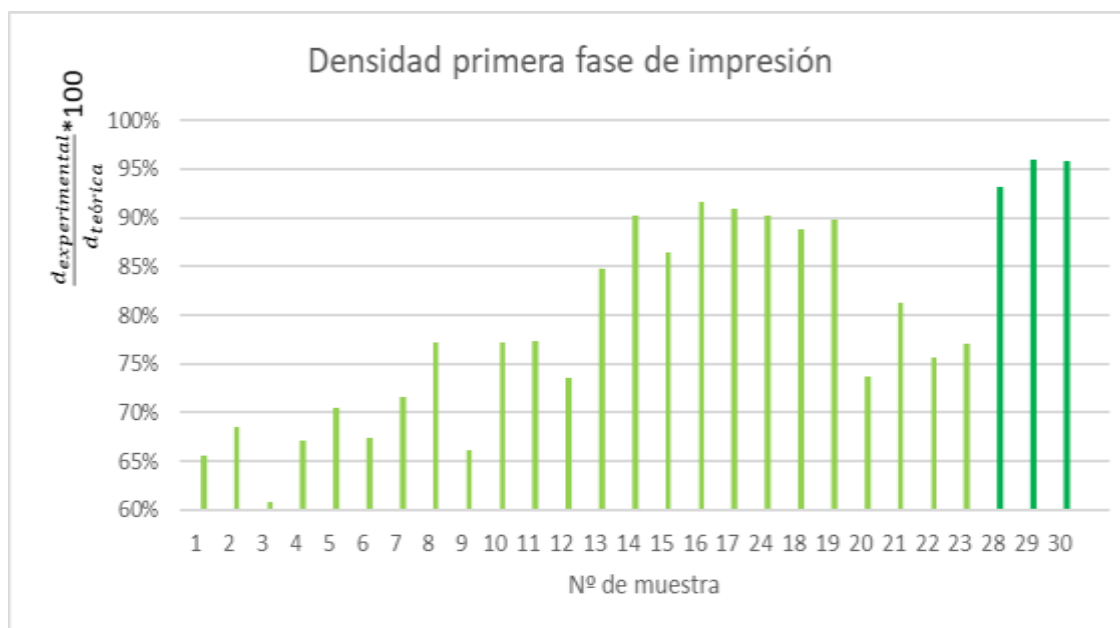


Figura 60. Densidad de cada muestra en la primera fase de impresión

Las muestras 1-17 contienen el mismo porcentaje de F-127 y distintos porcentajes de material cerámico. Según los resultados obtenidos, se puede apreciar un aumento de densidad a medida que aumenta el porcentaje de 3Y-TZP, siendo máximo cuando es de 70%. Se intentó preparar pastas de 80%, pero resultaban demasiado densas para su impresión.

A partir de la mezcla 30% F-127 +70% 3Y-ZrO₂ (muestras 15, 16 y 17) se hicieron dos variaciones. Por un lado, se redujo el peso del F-127 en la mezcla del hidrogel a un 20% (muestras 18 y 19) y por el otro se aumentó la velocidad de impresión de 20mm/s a 100mm/s manteniendo la composición de la mezcla (muestras 20,21,22 y 23). En ambos casos la densidad obtenida fue menor, por lo que se descartaron como variaciones deseables.

Manteniendo la velocidad de impresión en 20mm/s se decidió probar la impresión de una mezcla 25% F-127 +70% 3Y-ZrO₂ (muestras 28, 29 y 30). En esta ocasión, las densidades obtenidas fueron consistentemente superiores a la mezcla 30% F-127 +70% 3Y-ZrO₂, con un valor medio de 95,0% y máximo de 95,9%. Analizando los datos obtenidos, se puede concluir que **la composición óptima de las pastas imprimibles de 3Y-TZP es de 25% F-127 y 70% 3Y-ZrO₂**. No fue necesario encontrar la composición óptima para las pastas de 8Y-TZP porque se sabía de trabajos anteriores del grupo de investigación CIEFMA- UPC.

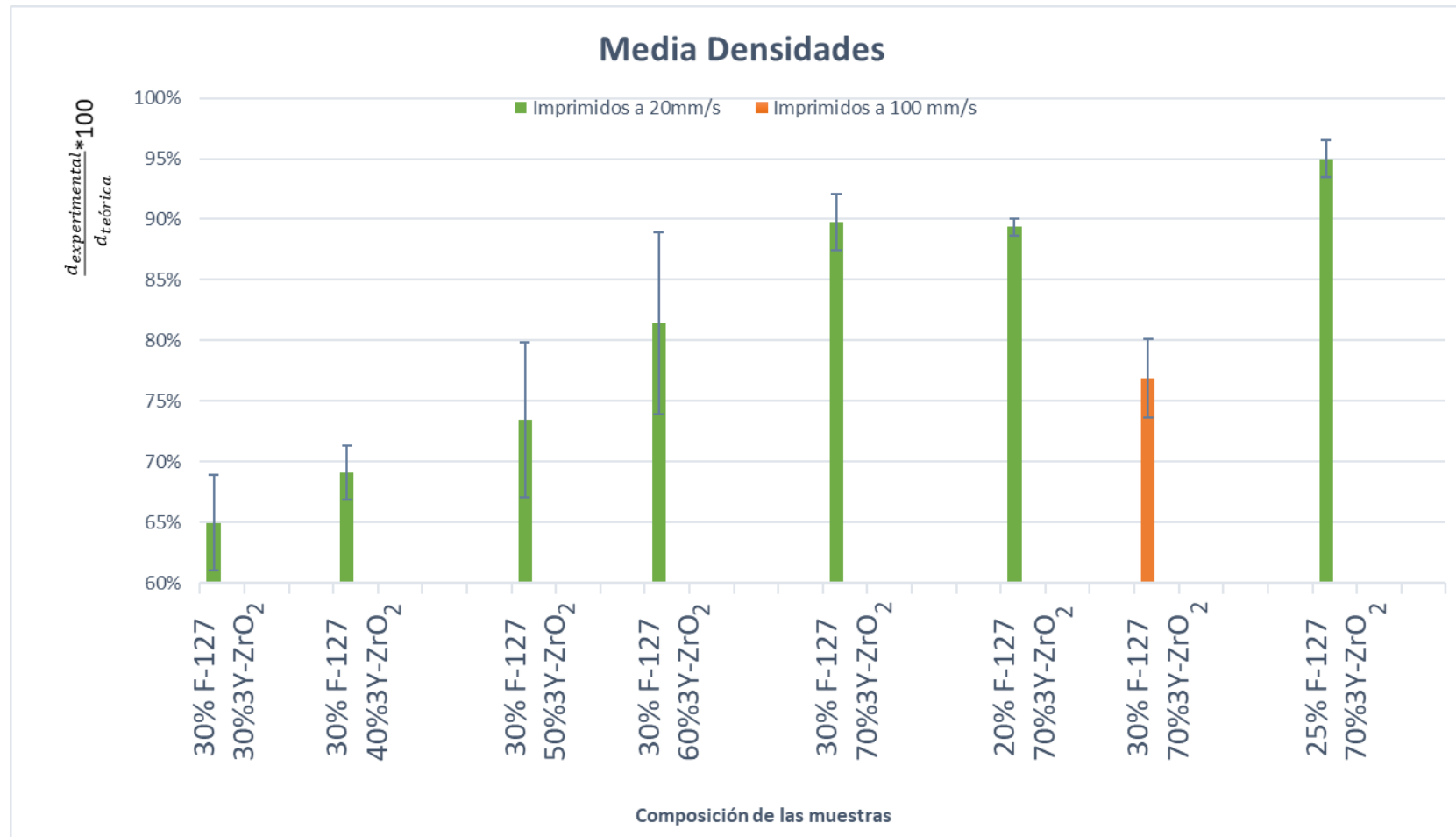


Figura 61. Media densidades primera fase de impresión

4.3. Muestras imprimidas de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP

La caracterización de las muestras compuestas 3Y-TZP/8Y-TZP consta de diferentes partes. En primer lugar, se calculó la densidad según Arquímedes. Seguidamente se procesaron las muestras en el microscopio óptico Olympus BX53M, que permitió analizar la porosidad e interfase de las piezas. Finalmente se hizo un ensayo de dureza Vickers.

4.3.1. Sinterizado

Las 10 muestras de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP se sinterizaron en cuatro tandas diferentes. Las muestras 31-33 siguieron el ciclo esquematizado en la **Figura 36** con una temperatura máxima de 1450°C. Las muestras 35 y 36 se sinterizaron a una temperatura máxima de 1600°C según la **Figura 37**, y durante el sinterizado se rompieron. Las muestras 37 y 37 se sinterizaron también con el ciclo de la **Figura 37**. Finalmente, las muestras 38 y 40 siguieron el ciclo de la **Figura 35** alcanzando una temperatura máxima de 1300°C.

Como se ha comentado en el apartado 4.2.3, después de la sinterización se puede apreciar una disminución de volumen a simple vista, además de una mayor dureza.

4.3.2. Pulido

Las piezas se pulieron siguiendo la secuencia descrita en el apartado 3.4.1. Se obtuvieron piezas con una cara más brillante y uniforme. Dada la naturaleza del pulido manual, se puso especial atención en conseguir que las caras opuestas de la pieza fueran plano paralelas. No en todas las piezas se pudo conseguir, por lo que la posterior caracterización se podría ver afectada.

4.3.3. Densidad según Arquímedes

La segunda fase de impresión consiste en imprimir muestras de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP con la composición óptima previamente determinada. Se imprimieron un total de 7 muestras válidas. La **Figura 62** muestra los resultados de las densidades obtenidos, ordenados según el ciclo de sinterización utilizado. Los ciclos de sinterización están descritos en el apartado 3.3.3.2.1. De nuevo, los valores en porcentaje superiores al 90% se han resaltado.

MUESTRAS COMPUESTAS 3Y/8Y								
Código	#	Composición	Velocidad	Densidad g/cm ³	Densidad media g/cm ³	Desv. Est g/cm ³	$\frac{d_{experimental}}{d_{teórica}} * 100$ %	Tmax sinterización (°C)
1300_1	40	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂	20 mm/s	4,423	4,910	0,688	74,0%	1300
1300_2	39	+ 25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂		5,396			90,3%	
1450_1	31	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂		5,636	5,639	0,004	94,3%	1450
1450_2	32	+ 25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂		5,641			94,4%	
1600_1	37	25% F-127 70% 3Y-ZrO ₂		5,331	5,440	0,153	89,2%	1600
1600_2	38	+ 25% F-127 70% 8Y-ZrO ₂		5,548			92,9%	

Figura 62. Densidad de los especímenes imprimidos en la segunda fase de impresión

En la

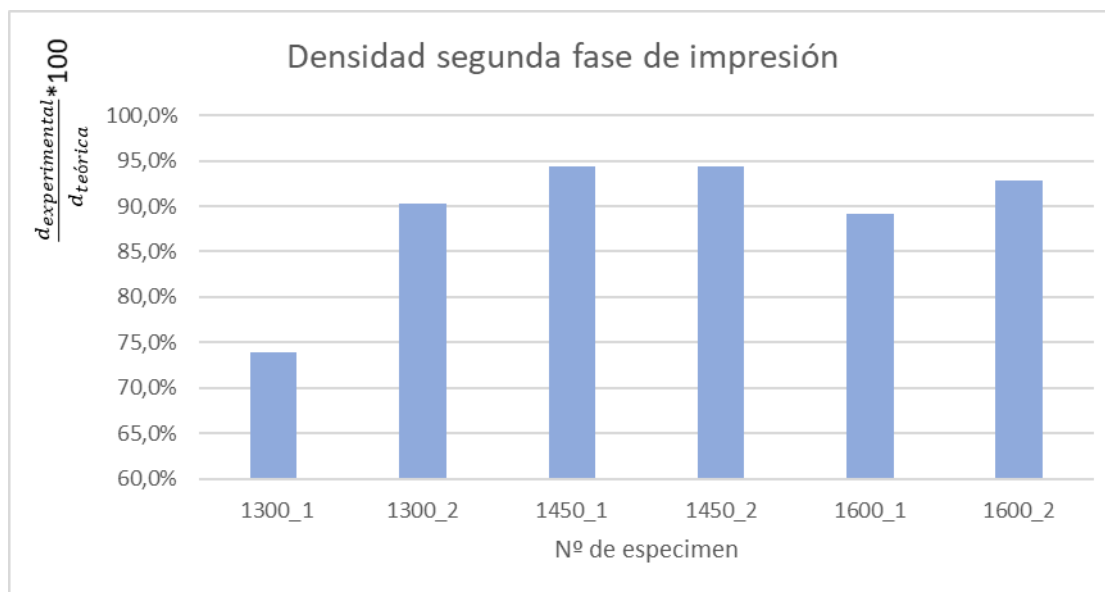


Figura 63 se ha graficado la densidad de cada una de las muestras compuestas 3Y-TZP/8Y-TZP.

Figura 63. Densidad de cada muestra para la segunda fase de impresión

En la **Figura 64** se muestra la media de las densidades de las muestras sinterizadas en un mismo ciclo.

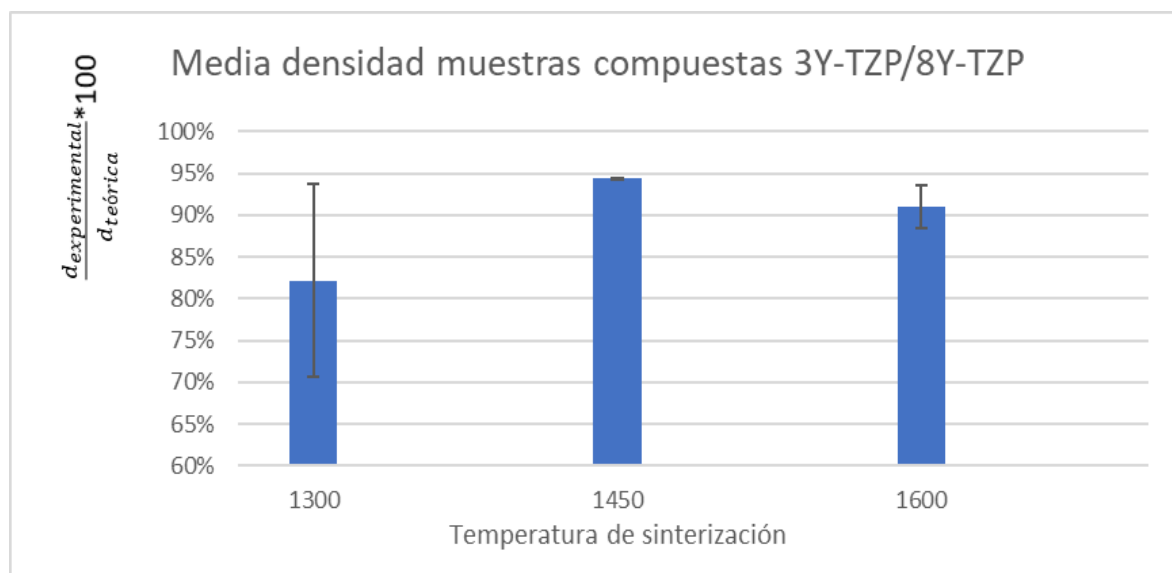


Figura 64. Media densidades segunda fase de impresión

Las 7 muestras, sinterizadas con tres ciclos diferentes, tienen densidades diferentes. En orden ascendente, se obtiene mayor densidad en el ciclo de temperatura máxima 1450°C (media de 94,5%), seguido del ciclo de 1600°C (media de 91,0%) y finalmente 1300°C (media de 82,1%).

4.3.4. Porosidad

El estudio de la porosidad se basa en el microscopio óptico Olympus BX53M.

Para cada muestra, se identificó la parte 3Y-TZP, 8Y-TZP y la interfase, y se tomaron varias fotografías de cada parte como se explica en el apartado 3.4.3. Se tomaron un total de 61 imágenes. A algunas de ellas se les aumentó el nivel de brillo para poder distinguir los poros correctamente. Aun así, hubo dos imágenes (*"Image_1450_3_interfase_3. Jpg"* y *"Image_1600_2_interfase_2.jpg"*) en las que tras la edición del brillo se seguían sin distinguir los poros correctamente. Posiblemente se debe a un problema de enfoque en el momento de adquisición de la imagen. Estas dos imágenes fueron descartadas y no se calculó su porosidad. Sí se tomó de las restantes 59 imágenes.

A continuación, se muestran algunas imágenes representativas de cada muestra, en las Tabla 13, Tabla 14 y Tabla 15.

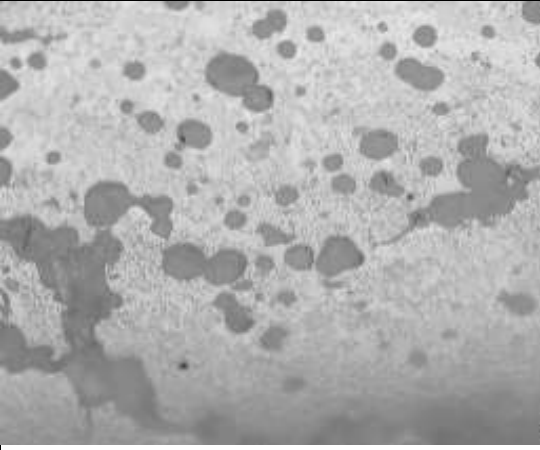

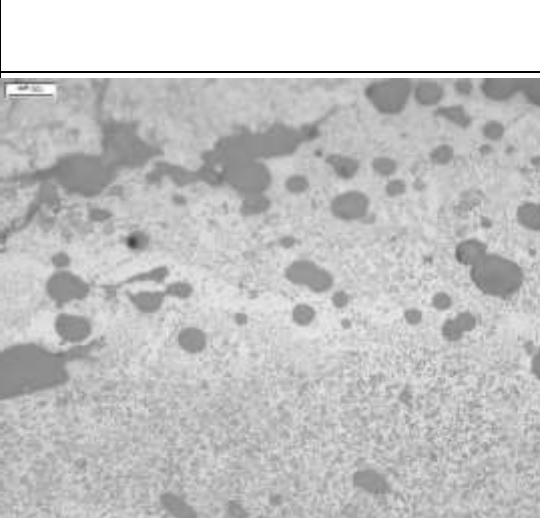
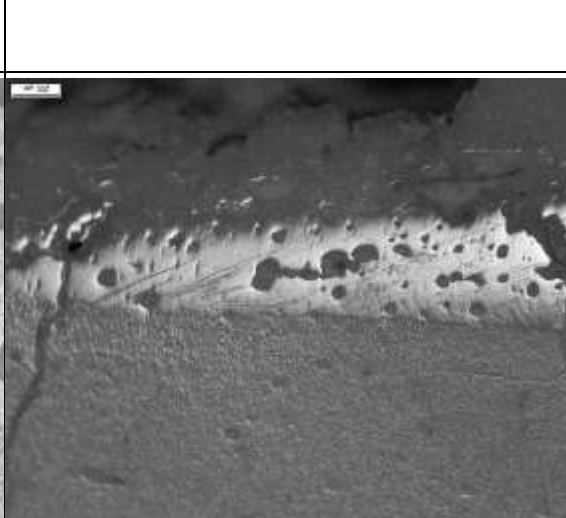


	1300_1	1300_2
3Y-TZP		
INTERFASE		
8Y-TZP		

Tabla 12. Algunas imágenes de las muestras 1300_1 y 1300_2

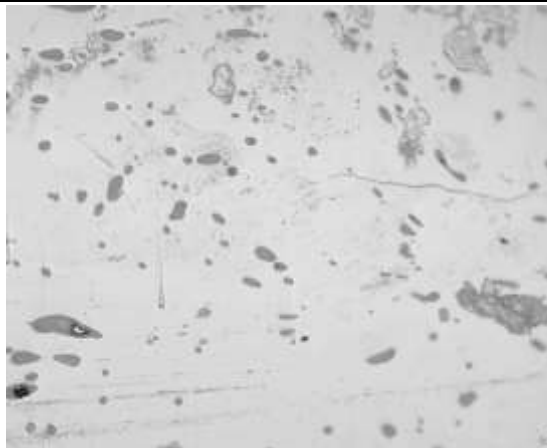
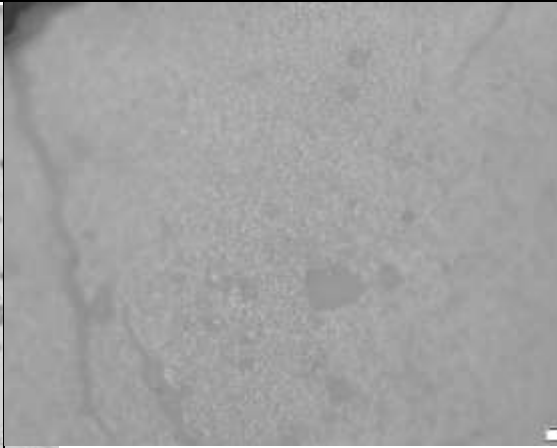
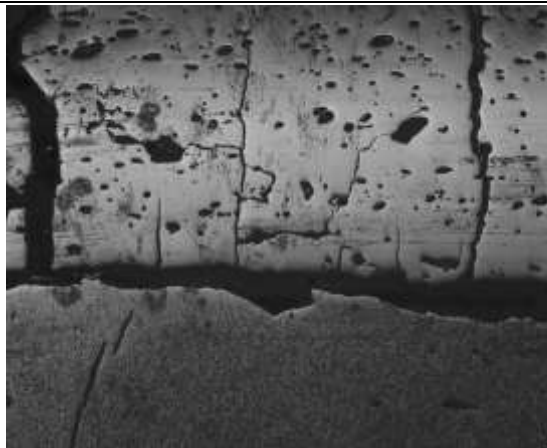
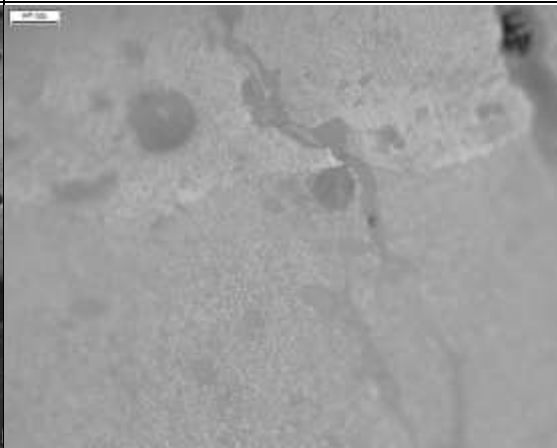

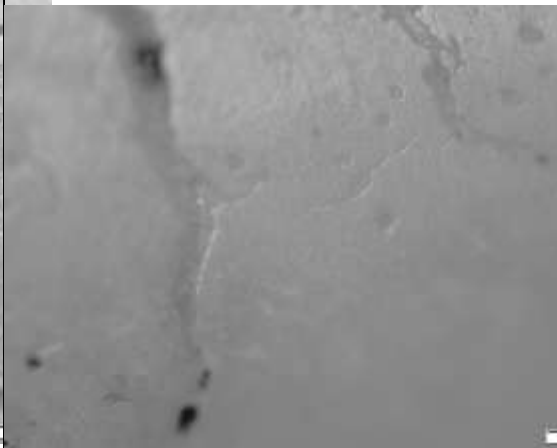
	1450_1	1450_2
3Y-TZP		
INTERFASE		
8Y-TZP		

Tabla 13. Algunas imágenes de 1450_1 y 1450_2

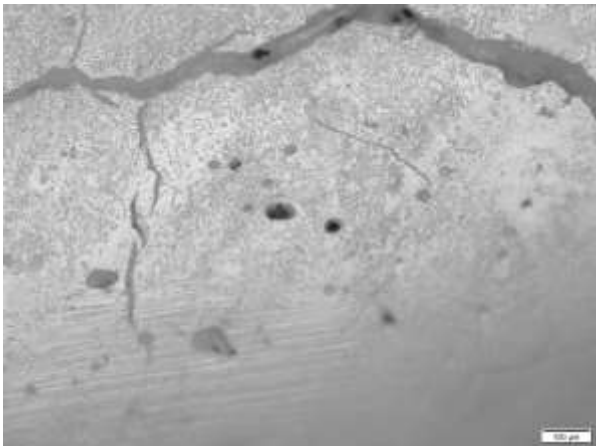
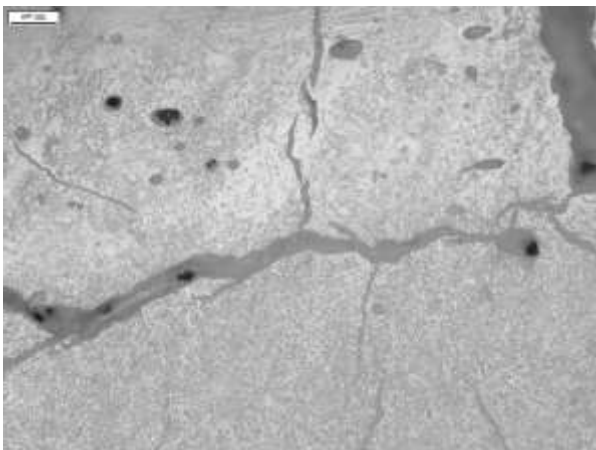
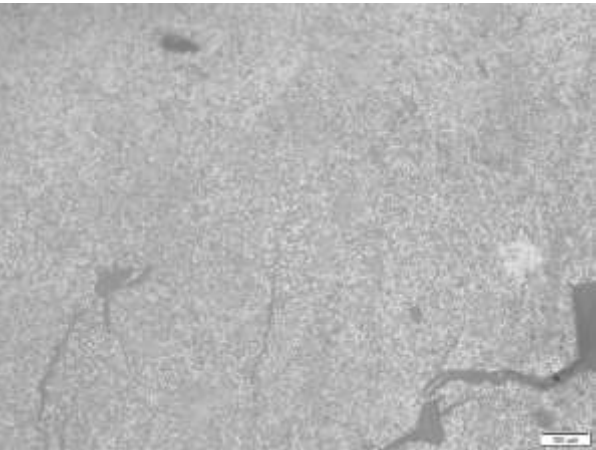
	1450_3
3Y-TZP	
INTERFASE	
8Y-TZP	

Tabla 14. Algunas de las imágenes de la muestra 1450_3

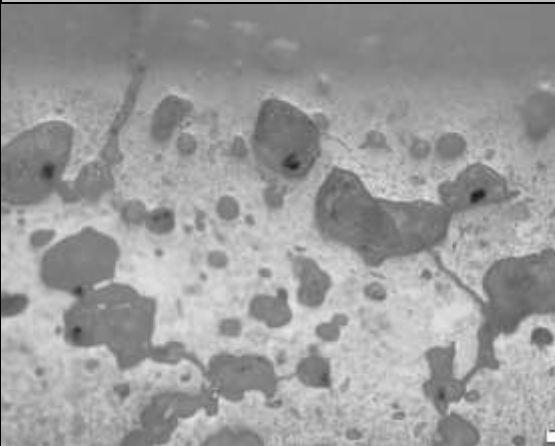
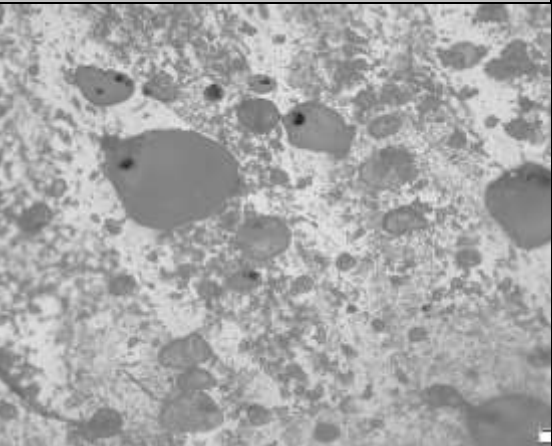
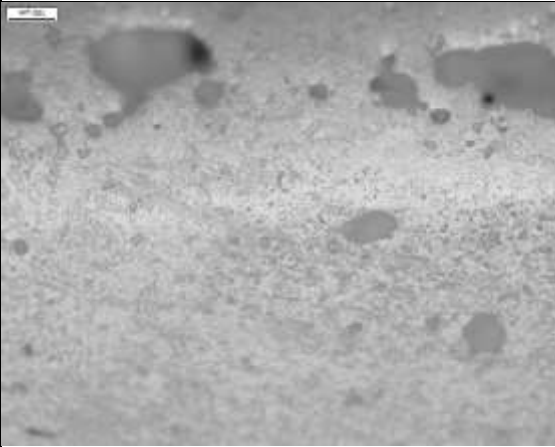
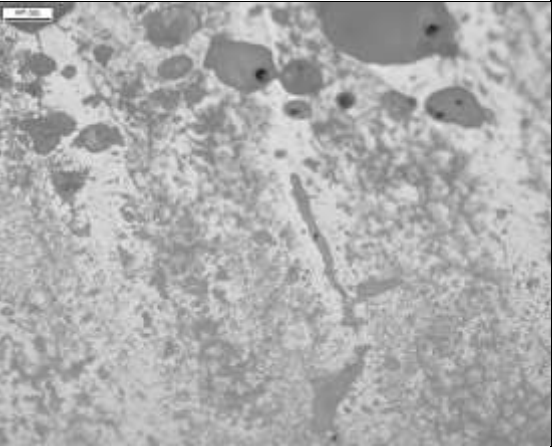
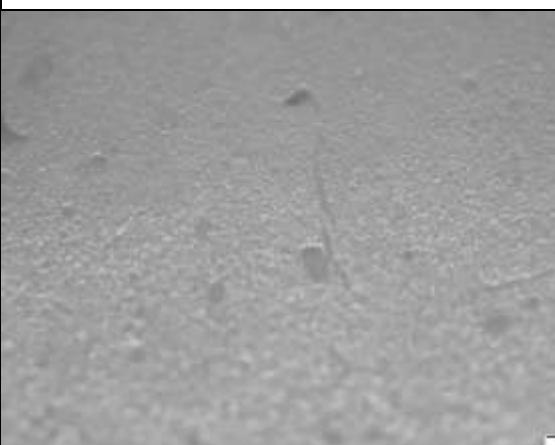

	1600_1	1600_2
3Y-TZP		
INTERFASE		
8Y-TZP		

Tabla 15. Algunas de las imágenes de 1600_1 y 1600_2

A continuación, se comentan las observaciones cualitativas que se han hecho de las imágenes de las Tabla 12, Tabla 13, Tabla 14 y Tabla 15.

1300_1 y 1300_2

Las tres imágenes de cada muestra se aprecian muy diferentes. En primer lugar, las fotografías de la parte 3Y-TZP muestran una gran porosidad alrededor de toda el área captada. También se ven poros interconectados. El área no porosa se distingue uniforme.

La parte 8Y-TZP se ve mucho menos porosa, con algunas grietas verticales. El área no porosa también se distingue uniforme.

La porosidad de la interfase no resulta uniforme. La mitad de la interfase correspondiente a la parte 3Y-TZP resulta más porosa que la parte de 8Y-TZP.

1450_1, 1450_2 y 1450_3

A simple vista, la porosidad de las muestras sinterizadas a 1450°C se aprecia menor que las muestras 1300_1 y 1300_2 comentadas.

En la parte 3Y-TZP se una porosidad uniforme, pero con un tamaño de poro menor que en el caso 1300_1 o 1300_2. Hay un menor número de poros interconectados. La superficie no porosa se distingue uniforme. Hay presencia de grietas horizontales.

La parte 8Y-TZP es uniforme y menos porosa que la parte 3Y-TZP. En esta ocasión, los poros parecen del mismo tamaño que los poros de 1300_1 y 1300_2.

La interfase muestra también claros signos de división. La parte en contacto con la parte 3Y-TZP es más porosa mientras que la contraria es menos porosa.

1600_1, 1600_2

La parte 3Y-TZP de ambas muestras sinterizadas a 1600°C muestra una porosidad uniforme en todas las fotografías. Los poros tienen una superficie mayor que las muestras comentadas anteriormente (1300_1, 1300_2, 1450_1, 1450_2 y 1450_3). Hay un gran número de poros interconectados.

La parte 8Y-TZP, siguiendo el patrón observado, presenta menor porosidad. Los poros son también de menor área.

La interfase, es también en este caso, fácilmente identificable. La mitad superior (3Y-TZP) es más porosa que la inferior (8Y-TZP).

Seguidamente se calculó la porosidad para cada fotografía de la parte de 3Y-TZP y 8Y-TZP según se explica en el apartado 3.4.3. La **Tabla 16** recoge los resultados de porosidades, graficados en la **Figura 65**.

	3Y		8Y		INTERFASE	
	Media porosidad (%)	Desviación estándar (%)	Media porosidad (%)	Desviación estándar (%)	Media porosidad (%)	Desviación estándar (%)
1300	18,2%	3,4%	4,5%	2,1%	11,4%	3,6%
1450	8,5%	3,3%	4,3%	1,4%	5,8%	2,2%
1600	22,7%	3,6%	6,5%	4,1%	9,0%	4,4%

Tabla 16. Resultados de porosidad obtenidos

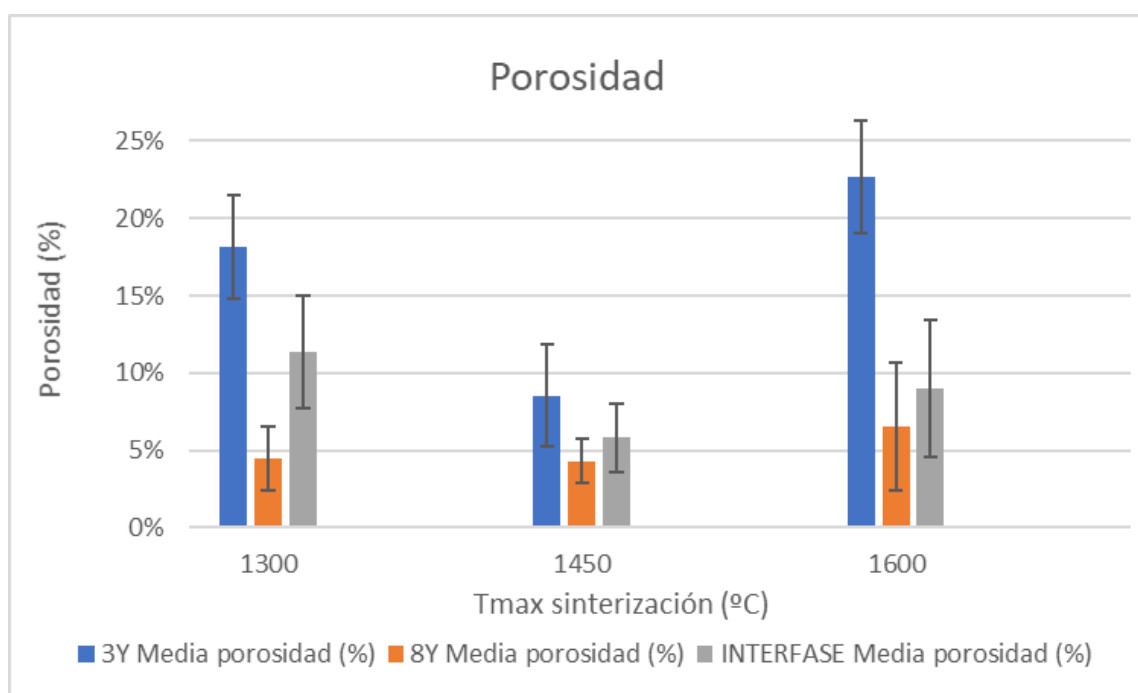


Figura 65. Resultados de porosidad

Los resultados obtenidos muestran que, independientemente de la temperatura, el material 3Y-TZP es consistentemente más poroso que el 8Y-TZP. La porosidad media del 3Y-TZP para los tres bloques de sinterizado está entre 22,7- 8,5%. La parte de 8Y-TZP tiene la menor de las porosidades, estando entre 11,4- 5,8 %. La porosidad de la interfase para las tres temperaturas está entre 5,8-11,4%, es decir un rango intermedio entre la porosidad de la parte 3Y-TZP y 8Y-TZP.

Los datos también permiten discutir la porosidad de cada parte en función de la temperatura. En el caso del Extremo 3Y-TZP se encuentra mayor porosidad para las muestras sinterizadas a T_{\max} 1600°C (22,7%). Con la sinterización T_{\max} 1300°C se obtiene una porosidad media de 18,17%. Se obtiene menor porosidad con el sinterizado de T_{\max} 1450°C (8,5%).

Estos resultados concuerdan con el estudio titulado *“The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio”* [66]. En este estudio se trabajaba con circona dopada con itria en un 4,5 - 5,6% en peso [67]. La circona 3Y-TZP utilizada en este trabajo de final de grado tiene un contenido de itria de $5,1 \pm 0,5$ % en peso. Se considera entonces que la materia prima es similar y los resultados se pueden comparar.

En la investigación mencionada se sinterizaban muestras de circona a temperaturas máximas entre 1300°C y 1700°C. La discusión exponía que las muestras sinterizadas a menos de 1350°C demostraban áreas insuficientemente sinterizadas, con mayor porosidad y conectividad entre poros. Por otro lado, los especímenes sinterizados a temperatura máxima mayor a 1600°C mostraban huecos en la microestructura, posiblemente debido a los estreses internos de la superficie causados al aumentar el tamaño de grano [66].

Estudiando ahora el caso del extremo 8Y-TZP, se puede ver que se repite el mismo patrón que para el 3Y-TZP. Si bien, los valores de porosidad son siempre menores que los obtenidos para 3Y-TZP, la máxima porosidad se obtiene con T_{\max} 1600°C (6,5%), la mínima con T_{\max} 1450°C y con T_{\max} 1300°C se obtiene un valor intermedio.

La porosidad de la interfase no sigue exactamente el mismo patrón observado hasta ahora. Se mantiene el menor valor de porosidad para las muestras sinterizadas a T_{\max} 1450°C (5,8%), pero el valor máximo se obtiene con T_{\max} 1300°C. La sinterización a temperatura máxima de 1600°C obtiene un valor intermedio de porosidad (9%). Esta diferencia se puede deber al efecto que la temperatura, que propicia la difusión entre los materiales. Si los granos de 3Y-TZP se pueden movilizar con más facilidad en la interfase hacia la parte de 8Y-TZP la porosidad de la interfase puede quedar compensada.

4.3.4.1. Adhesión en la interfase

La zona de la interfase resulta muy interesante para el análisis de las muestras de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP. Es el lugar de unión entre la parte 3Y-TZP y 8Y-TZP de la muestra. La **Figura 66** muestra un esquema de una bicapa, en donde se ha marcado la interfase. La bicapa se podría dividir entonces en 4 partes correspondientes a los 4 colores empleados en el esquema: extremo 3Y-TZP (amarillo oscuro), interfase 3Y-TZP (amarillo pastel), interfase 8Y-TZP (verde pastel) y extremo 8Y-TZP (verde oscuro).

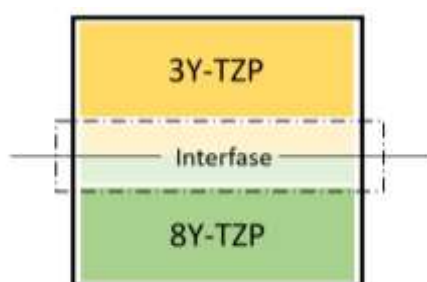


Figura 66. Esquema de las partes de una bicapa

En algunos casos las partes 3Y-TZP y 8Y-TZP están claramente separadas, mientras que en otros se aprecia una transición gradual marcada por la diferencia de porosidad y de color. En la **Figura 67** y **Figura 68** se ven las interfases de las piezas, colocadas según su temperatura de sinterización. Se han clasificado cualitativamente según si se considera una buena adhesión (no se aprecia una grieta divisoria clara) o mala adhesión (se aprecia una grieta divisoria clara). A continuación, se muestra una imagen de la interfase de cada muestra.

	1300_1 : Buena adhesión	1300_2: Buena adhesión
INTERFASE		

Figura 67. Interfase para las muestras sinterizadas a T_{max} 1300°C.

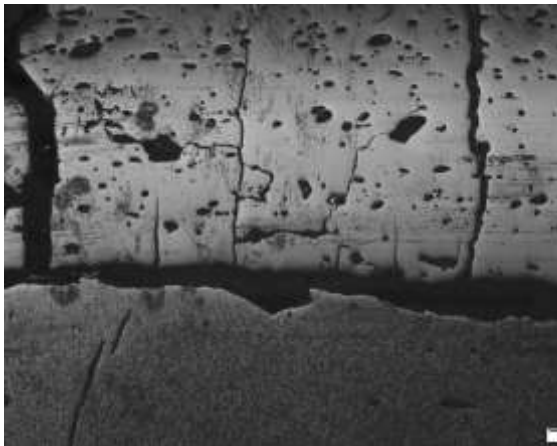
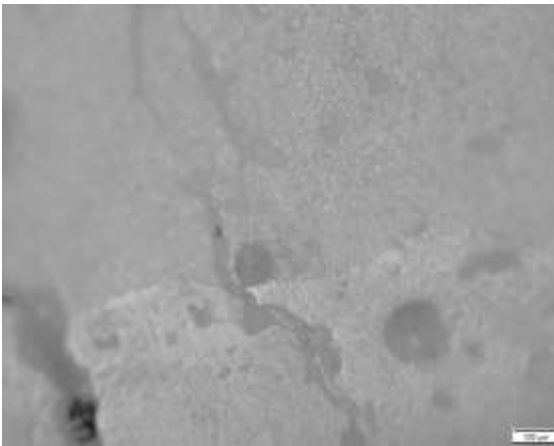
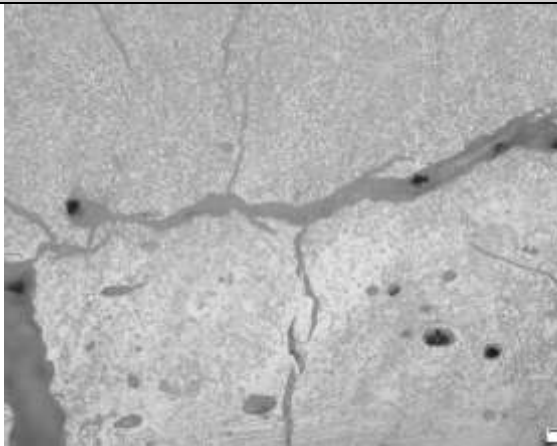
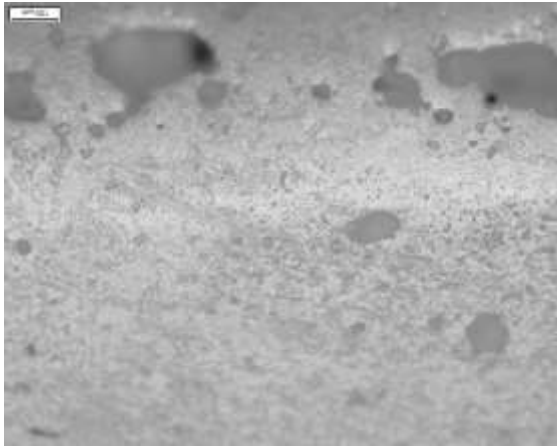
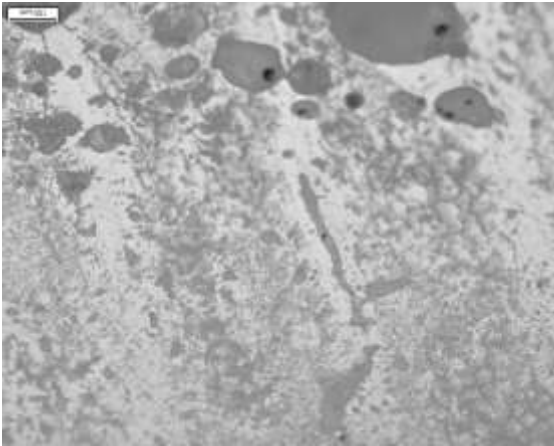
	1450_1: Mala adhesión	1450_2: Buena adhesión
INTERFASE		
	1450_3: Mala adhesión	
INTERFASE		
	1600_1_ Buena adhesión	1600_2: Buena adhesión
INTERFASE		

Figura 68 Interfase para las muestras sinterizadas a T_{max} 1450 y 1600°C

Los resultados muestran que una buena adhesión es posible en el rango de temperatura estudiado. Las dos muestras sinterizadas a T_{\max} 1300°C presentan una buena adhesión. Es cierto que se puede apreciar la división entre los dos materiales, pero no hay presencia de grietas en la división.

En el caso de las 3 muestras sinterizadas a una temperatura máxima de 1450°C, sólo una presenta una buena adhesión. En las dos piezas restantes se ve claramente una grieta horizontal entre los dos materiales imprimidos.

Las dos muestras 1600_1 y 1600_2 presentan buena adhesión. En este caso, no es posible percibir la línea divisoria entre los materiales, la interfase se ve difuminada en la pieza. Esto se podría explicar teniendo en cuenta que a una mayor temperatura de sinterización la materia absorbe más energía y tiene más movilidad.

Sólo 2 de las 7 piezas tienen mala adhesión. Habría que estudiar si la mala adhesión se debe a los pasos previos al sinterizado, por ejemplo, el proceso de impresión, el tiempo transcurrido entre la impresión y el horno o si está directamente relacionado con la temperatura de sinterización.

4.3.5. Propiedades mecánicas

4.3.5.1. Dureza Vickers

El cálculo de la dureza Vickers ha seguido el proceso descrito en el apartado 3.4.4.1. Se ha utilizado la división de la muestra compuesta esquematizada en la **Figura 66**: extremo 3Y-TZP, interfase 3Y-TZP, interfase 8Y-TZP y extremo 8Y-TZP. Se hicieron indentaciones en cada parte con el fin de buscar un patrón en el comportamiento de dureza. La **Figura 69** muestra dos fotografías del software del indentador *EmcoTest Dura Scan* en funcionamiento.



Figura 69. Cálculo de la dureza Vickers. Izq 3Y-TZP, der 8Y-TZP

En algunos casos la pieza no era completamente plana, o resultaba complicado encontrar un lugar libre de poros (sobre todo en la parte 3Y-TZP), por lo que no se hicieron el mismo número de indentaciones en cada muestra. Durante los ensayos de dureza se dañaron algunas muestras. La pieza 1300_2 se rompió por completo al aplicar la carga de 10kg (HV10) sobre ella. A partir de entonces se realizaron ensayos aplicando 5kg (HV5). En la pieza 1450_2 solo se pudieron tomar las medidas de 3Y-TZP antes de que se fracturara quedando inservible para seguir con las indentaciones. En algunas zonas solo se pudo tomar una medida, por lo que no se ha podido calcular la desviación estándar.

Las **Figura 70**, **Figura 71** y **Figura 72** muestran la disposición de las muestras compuestas 3Y-TZP/ 8Y-TZP para el ensayo de dureza. La pieza 1300_2 se puede ver partida en dos.



Figura 70. Muestras 1300_1 y 1300_2



Figura 71. Muestras 1450_1 y 1450_2



Figura 72. Muestras 1600_1 y 1600_2

La tabla de resultados completos se encuentra en la **Figura 83**, situada en la sección 4 del **Anexo A**. Con los valores de dureza para una misma zona de una misma muestra se computa la media y la desviación estándar de cada zona, como se ve en la **Tabla 17**.

Dureza Vickers (HV5)	1300	Muestra	1300_1			
		Parte bicapa	Media Dureza	Desv. Estándar		
		Extremo 3Y-TZP	1256	-		
		Interfase 3Y-TZP	731	27		
		Interfase 8Y-TZP	923	6		
		Extremo 8Y-TZP	1183	47		
	1450	Muestra	1450_1		1450_2	
		Parte bicapa	Media Dureza	Desv. Estándar	Media Dureza	Desv. Estándar
		Extremo 3Y-TZP	1199	99	1218	22
		Interfase 3Y-TZP	962	49	1007	240
		Interfase 8Y-TZP	883	126		
		Extremo 8Y-TZP	1033	-		
	1600	Muestra	1600_1		1600_2	
		Parte bicapa	Media Dureza	Desv. Estándar	Media Dureza	Desv. Estándar
		Extremo 3Y-TZP	1315	164	1282	18
		Interfase 3Y-TZP	1099	8	871	79
		Interfase 8Y-TZP	843	86	963	128
		Extremo 8Y-TZP	1137	49	1137	21

Tabla 17. Media dureza Vickers

Los valores de cada muestra se han graficado por separado, con el fin de facilitar su interpretación. A continuación, se muestran las 5 gráficas.

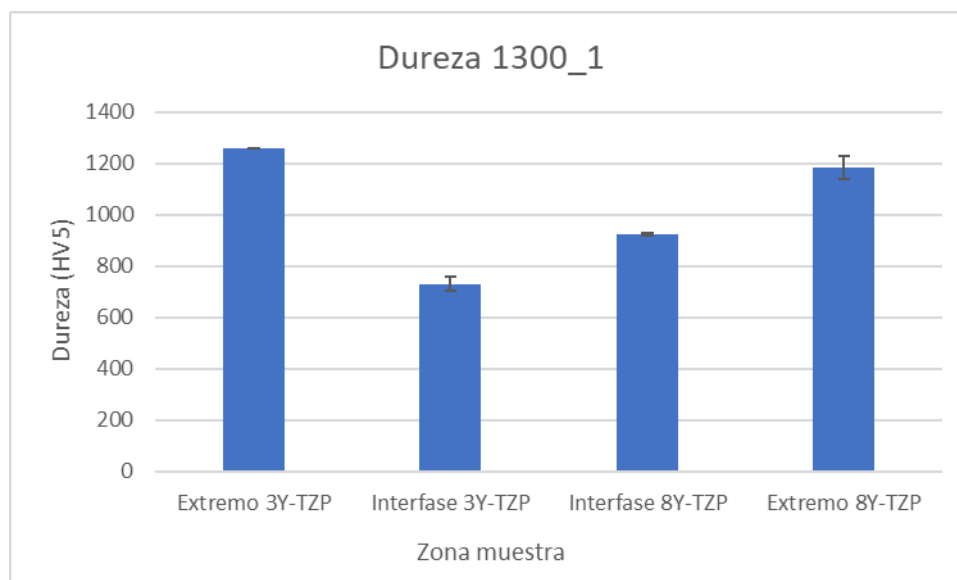


Figura 73. Dureza muestra 1300_1

La muestra 1300_1 presenta una dureza alrededor de los 1200 HV5 en el extremo 3Y-TZP (1256 HV5) y en el extremo 8Y-TZP (1183 HV5). En la interfase los valores son menores, 923 HV5 para la interfase 8Y-TZP y 731 HV5 en la interfase 3Y-TZP.

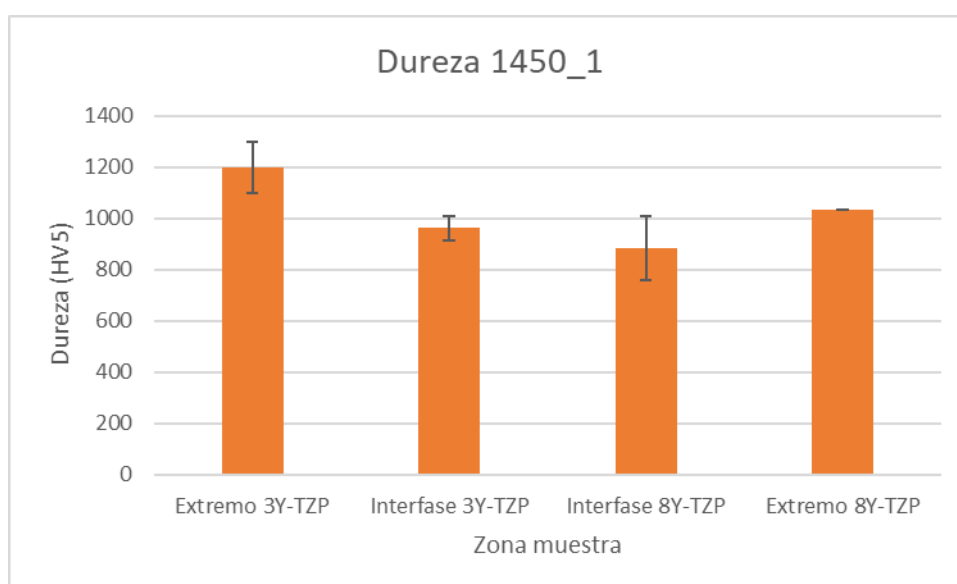


Figura 74. Dureza muestra 1450_1

La pieza 1450_1 también muestra mayor dureza en los extremos 3Y-TZP (1199 HV5) y 8Y-TZP (1022 HV5). En el extremo 8Y-TZP solo se pudo tomar una medida, siendo el valor obtenido menor a 1050HV. Este valor resulta significativamente menor a lo esperado, y sería necesario hacer más pruebas de dureza en la misma zona de la pieza para determinar si es un valor representativo y fiable. De nuevo la interfase presenta dureza menor que los extremos, 962 HV5 para la interfase 3Y-TZP y 883 HV5 en la interfase 8Y-TZP.

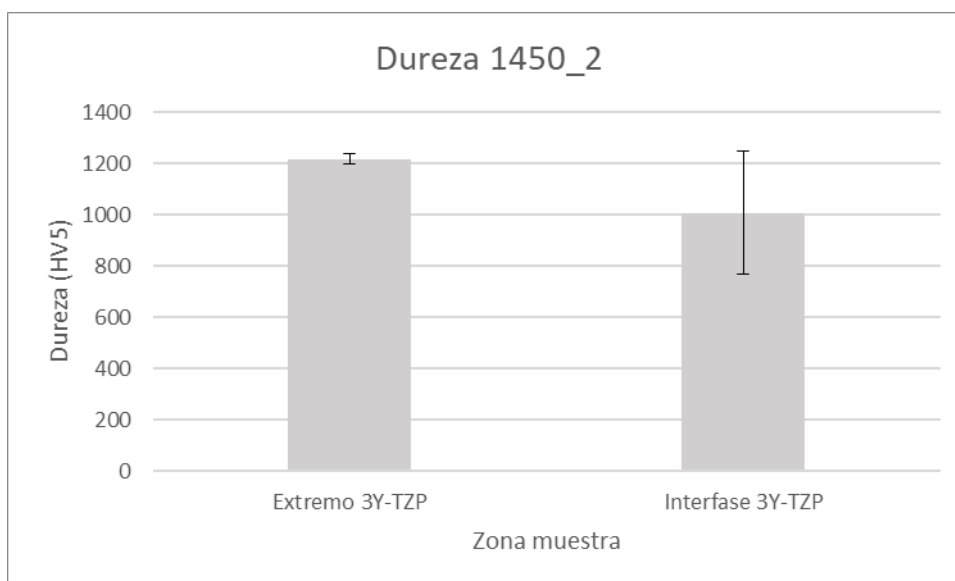


Figura 75. Dureza muestra 1450_2

De la muestra 1450_2 solo se ha podido estudiar la zona del extremo 3Y- TZP y la zona de la interfase 3Y-TZP dado que se rompió antes de completar todas las indentaciones previstas. Los valores obtenidos concuerdan con los patrones observados en las piezas anteriores, la dureza alrededor de los 1200 HV en el extremo de 3Y-TZP (1218 HV5) y menores en la interfase 3Y-TZP (1007 HV5).

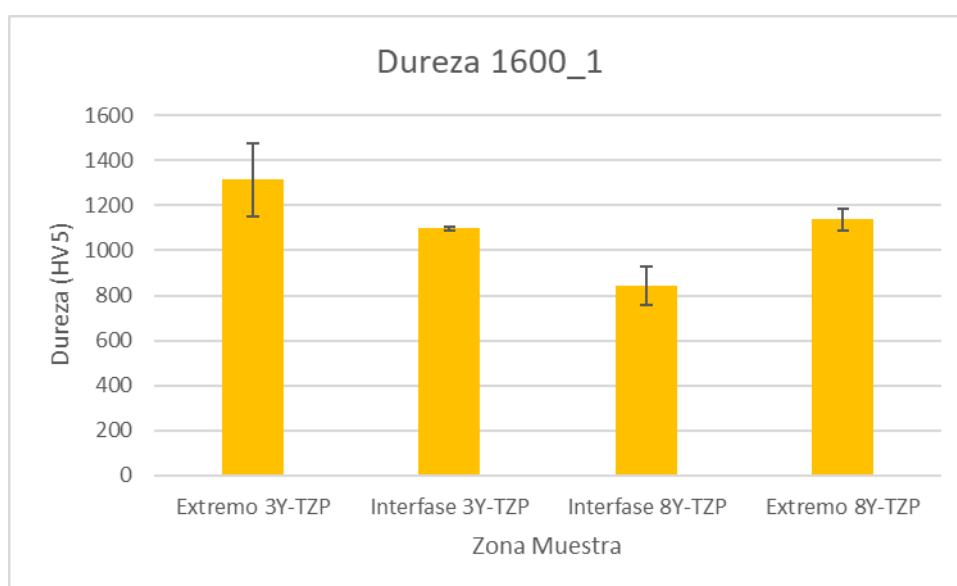


Figura 76. Dureza muestra 1600_1

Observando la dureza de la muestra 1600_1 se puede ver que los valores de los extremos 3Y-TZP y 8Y-TZP están alrededor de los 1200HV o incluso son superiores (1315 HV5 y 1137HV5, respectivamente). La dureza de la interfase es menor, 1099 HV5 para interfase 3Y-TZP y 843 HV5 para interfase 8Y-TZP.

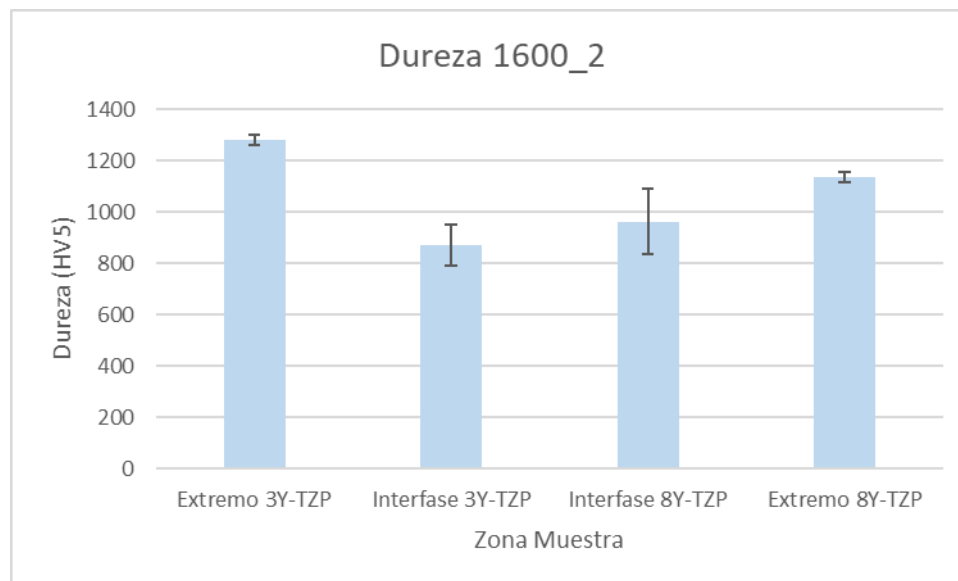


Figura 77. Densidad muestra 1600_2

La muestra 1600_2 presenta también mayor dureza en los extremos. Se ha obtenido una dureza de 1282 HV5 para extremo 3Y-TZP y 1137 HV5 para el extremo 8Y-TZP. La interfase 8Y-TZP tiene un valor de dureza de 963 HV5 y la interfase 3Y-TZP de 871 HV5.

La Figura 78 muestra la gráfica de la Tabla 17. En ella se han combinado las gráficas de la Figura 73, Figura 74, Figura 75, Figura 76 y Figura 77. Los puntos representan los valores obtenidos, y las líneas discontinuas los unen para distinguir las tendencias.

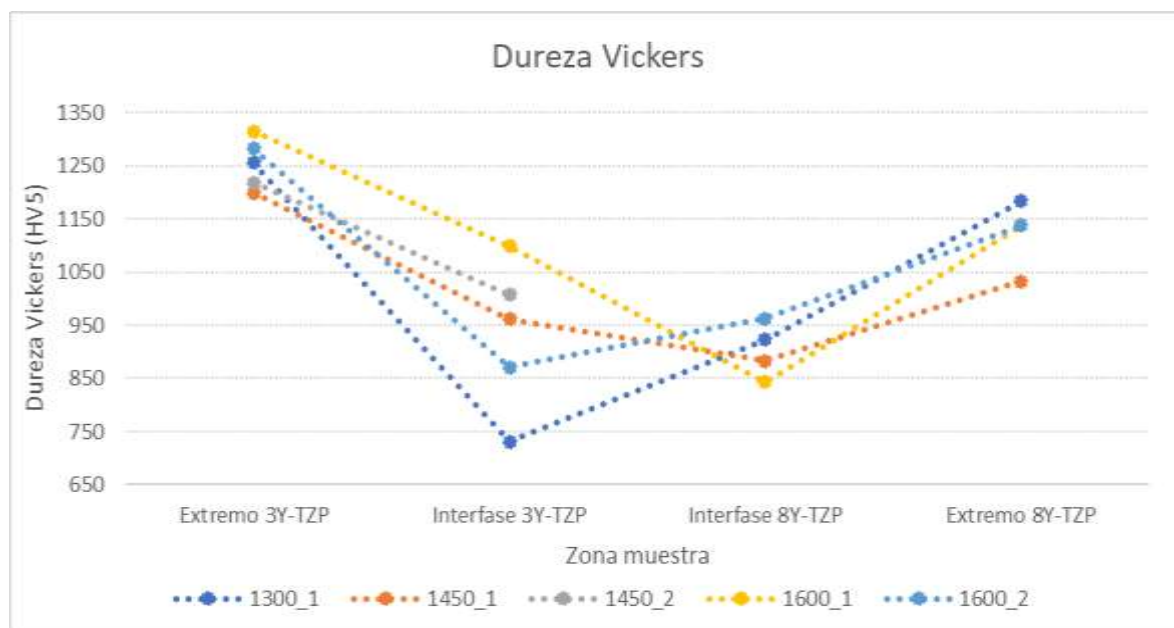


Figura 78. Gráfico resultados ensayo dureza Vickers.

Según el fabricante del material cerámico, la dureza típica de una pieza sinterizada es de 1250 HV para 3Y-TZP y 8Y-TZP (Ver Anexo 13A1). Si se hace la media de todos los valores de dureza obtenidos, independientemente de la temperatura de sinterización y según la zona de indentación, se obtiene la siguiente **Tabla 18**.

Dureza Vickers (HV5)		
Parte bicapa	Media	Desv. Estándar
Extremo 3Y-TZP	1245	94
Interfase 3Y-TZP	955	190
Interfase 8Y-TZP	886	99
Extremo 8Y-TZP	1121	71

Tabla 18. Media dureza Vickers para cada zona de indentación independientemente de la Tsinterización

La **Tabla 18** muestra en el extremo 3Y-TZP y el extremo 8Y-TZP se obtienen durezas similares a la indicada por el fabricante. Los valores de la interfase, en cambio, no alcanzan 1000HV por lo que son significativamente menores que los esperados. Precisamente las piezas que se rompieron durante el proceso de pulido lo hicieron por la interfase.

5. Análisis del impacto ambiental

El impacto ambiental de este proyecto recae en la preparación y post procesado de las muestras.

Durante la preparación se ha utilizado Pluronic (F-127®), circona (3Y-TZP, 8Y-TZP), papel y agua destilada entre otros. Ninguno los materiales descritos son tóxicos o peligrosos y se han intentado descartar de la manera adecuada. Aun así, algunos restos de la mezcla imprimible de circona se tiraron por la pica. La electricidad utilizada en la preparación se debe a la impresora BCN-3D utilizada, el horno de sinterización, la máquina agitadora y la máquina de ultrasonidos, además de la iluminación del laboratorio.

Durante el post-procesado se ha utilizado una pulidora combinada con agua, por lo que ha habido un gasto de agua continuado. También se ha utilizado pasta de pulir con diamante, lubricante y pasta de óxido de silicio IV que se ha descartado por las tuberías de agua. Aunque la pulidora cuenta con una serie de filtros destinados a captar los restos no deseados, existe la posibilidad de que no se capten todos.

El gasto de energía en el post procesado se debe al pulido, y las máquinas utilizadas para la caracterización: microscopio óptico, balanza e indentador.

El mayor impacto medioambiental, por tanto, se debe al gasto de energía durante la preparación y post procesado de las muestras.

6. Conclusiones

Las conclusiones más destacadas del proyecto se describen a continuación:

- Caracterización del material original:

- La estructura cristalina del 3Y-TZP presenta una mezcla de fase monoclinica y tetragonal. El 8Y-TZP presenta picos de fase cúbica.
- El tamaño de grano medio para el material cerámico de 3Y-TZP y 8Y-TZP ha sido $38,9 \pm 19,2 \mu\text{m}$, el de $23,5 \pm 7,5 \mu\text{m}$ respectivamente mientras que para el hidrogel Pluronic (F-127®) ha sido de $401,5 \pm 70,1 \mu\text{m}$.

- Muestras imprimidas de 3Y-TZP:

- La composición de la pasta imprimible afecta directamente a la densidad de la pieza sinterizada. Se aprecia una tendencia que relaciona un mayor contenido cerámico con una mayor densidad.
- La combinación de un 25% de hidrogel cerámico y 70% de material cerámico ha resultado ser la que presenta una mayor densidad ($\sim 95\%$).

- Muestras imprimidas de material compuesto 3Y-TZP/ 8Y-TZP:

- El proceso de sinterización en el que se aplica una temperatura máxima de máxima de 1450°C presenta los valores más elevados de densidad ($\sim 94\%$).
- La temperatura a la que se obtienen menores porcentajes de porosidad corresponde también a 1450°C .
 - o El porcentaje de porosidad es menor en la zona correspondiente al 8Y-TZP en comparación al 3Y-TZP. En la interfase la porosidad presenta valores intermedios entre 3Y-TZP y 8Y-TZP.
- Los valores de dureza según ponen de manifiesto que:
 - o Las muestras impresas de 3Y-TZP y 8Y-TZP son similares a las que se obtienen mediante el procesado convencional de materiales cerámicos (prensado isostático en caliente). Los valores de dureza de la interfase 3Y-TZP/8Y-TZP son menores, no llegando a alcanzar los 1000HV5.

Es necesaria más investigación y desarrollo en el campo de la impresión en 3D de cerámicos como la circona, pero las conclusiones obtenidas permiten imaginar un futuro de prótesis cerámicas imprimidas en 3D y perfectamente funcionales para su función masticatoria.

7. Presupuesto

El presupuesto del proyecto está dividido en cuatro grandes bloques: coste del material, coste del equipamiento, coste del proyectista y coste del soporte de ingeniería.

COSTE MATERIAL			
Producto	Cantidad utilizada	Coste por unidad	Coste (euros)
3Y-TZP	300g	150 euros/kg	45,00 €
8Y-TZP	63g	150 euros/kg	94,50 €
10Y-TZP	21g	151 euros/kg	3,15 €
Plurónic	500g	241 euros/kg	120,50 €
Agua destilada	15 m3	0,63 eurosm3	1,89 €
Suspensión Saint Govain 6μ	0,25L	90 euros/ L	22,50 €
Suspensión Saint Govain 3μ	0,25L	90 euros/ L	22,50 €
Suspensión óxido de silicio IV 1 μ	0,1L	180 euros/L	18,00 €
P80 SiC Abrasive paper Buehler	2	113 euros/100 unidades	2,26 €
P320 SiC Abrasive paper Buehler	1	107 euros/100 unidades	1,07 €
P600 SiC Abrasive paper Buehler	1	107 euros/100 unidades	1,07 €
P1200 SiC Abrasive paper Buehler	1	135 euros/100 unidades	1,35 €
P2500 SiC Abrasive paper Buehler	1	107 euros/100 unidades	1,07 €
MD - Dac 6 μ	1	65 euros /5 unidades	13,00 €
MD - Dac 3 μ	1	65 euros/ 5 unidades	13,00 €
MD - Nap	1	95 euros / 5 unidades	19,00 €
Subtotal 1			379,86 €

COSTE EQUIPAMIENTO			
Equipo	Cantidad utilizada (horas)	Coste por unidad (euros/h)	Coste (euros)
Impresora 3D	55	15	825,00 €
Mixer	1,5	5	7,50 €
Máquina ultrasonidos	5	5	25,00 €
Horno sinterización Nabatherm	114	15	1.710,00 €
Balanza	3	5	15,00 €
Pulidora	20	40	800,00 €
Emco Test Dura Scan	7	15	105,00 €
XRD	2	40	80,00 €
Microscopio Electrónico de Barrido	2	106	212,00 €
Subtotal 2			3.779,50 €

Tabla 19. Coste material y equipamiento

COSTE PROYECTISTA			
	Cantidad	Coste por hora	Coste (euros)
Preparación de las muestras	120	25 euros/h	3.000,00 €
Búsqueda de información	25	25 euros/h	625,00 €
Caracterización de las muestras	40	25 euros/h	1.000,00 €
Análisis de los resultados	35	25 euros/h	875,00 €
Desarrollo de la memoria	288	25 euros/h	7.200,00 €
Subtotal 3			12.700,00 €

COSTE SOPORTE DE INGENIERÍA			
	Cantidad	Coste por hora	Coste (euros)
Tutorización del proyecto	25	40 euros/h	1.000,00 €
Subtotal 4			1.000,00 €

COSTE TOTAL	
CONCEPTO	COSTE (euros)
COSTE MATERIAL	379,86 €
COSTE EQUIPAMIENTO	3.779,50 €
COSTE PROYECTISTA	12.700,00 €
COSTE SOPORTE DE INGENIERÍA	1.000,00 €
Subtotal 5	17.859,36 €
IVA (21%)	3.750,47 €
TOTAL + IVA	21.609,83 €

Tabla 20. Coste proyectista, soporte de ingeniería y total del proyecto

8. Bibliografía

- [1] AZO Materials, Julio 2014. [En línea]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11082>.
- [2] J. Alarcón, «Tema 1. Introducción a la Química de los materiales,» Universidad de Valencia , [En línea]. Available: <https://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCericos/Unidad%201.pdf>.
- [3] AZO Materials, «Partially Stabilized Zirconia – Toughening Mechanisms, Properties and Applications of PSZ,» Julio 2009. [En línea]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4790>.
- [4] D. R. Askeland y P. P. Fula, *Essentials of Materials Science & Engineering - SI Version*, Stamford: Cengage Learning, 2010.
- [5] A. Apratim, P. Eachempati, S. Kiran Kumar Krishnappa , V. Singh, C. Saurabh y S. Sanket , «Zirconia in dental implantology: A review,» *Journal of International Society of Preventive and & Community Dentistry*, vol. 5, nº 3, pp. 147-156, Junio 2015.
- [6] Royal Society of Chemistry, «Zinc and Zirconia,» [En línea]. Available: <http://media.rsc.org/Zinc%20and%20zirconia/Zirconia.pdf>.
- [7] C. J. Howard y K. Enrich H, «Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation,» *Key Engineering Materials*, Vols. %1 de %2153-154, pp. 1-36, 1998.
- [8] R. Belford, «12.1 Crystal Lattices and Unit Cells,» University of Arkansas at Little Rock, 30 1 2018. [En línea]. Available: https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_Arkansas_Little_Rock/Chem_1403%3A_General_Chemistry_2/Chapters/12%3A_Solids/12.1_Crystal_Lattices_and_Unit_Cells.
- [9] W. Daning, G. Y. 1, L. Kaiming y T. Kun, «Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement,» *Science in China*, vol. 42, nº 1, 1999.
- [10] Superior Technical Ceramics, «YTZP (Ytria Stabilized Zircona),» [En línea]. Available: <https://www.ceramics.net/services/materials-engineering-expertise/ytzp-yttria-stabilized-zirconia>.
- [11] U. d. Málaga, «CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA,» ANGEL JAVIER VILLAVIEJA URZAINQUI . [En línea].

- [12] Ceramic Industry Advanced , «Synthesizing Yttria-Stabilized Zirconia,» [En línea]. Available: <https://www.ceramicindustry.com/articles/96326-synthesizing-yttria-stabilized-zirconia>.
- [13] Periodictable.com, «Atomic Radius of the Elements,» [En línea]. Available: <http://periodictable.com/Properties/A/AtomicRadius.v.html>.
- [14] Insaco, «Zirconas,» [En línea]. Available: <http://www.insaco.com/materials/zirconias>.
- [15] J. R. Kelly y I. Denryb, *Dental Materials*, vol. 24, pp. 289-298, 2008.
- [16] J. A. MUÑOZ-TABARES, «UNA VISIÓN GENERAL DE LOS CERÁMICOS DE CIRCONA – ESTRUCTURA,» *Universidad Nacional Autónoma de México*.
- [17] X. Ren y W. Pan, «Mechanical properties of high-temperature-degraded yttria-stabilized zirconia,» *Acta Materialia*, vol. 69, pp. 397-406, 2014.
- [18] J. A. M. Tabares, «Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada,» 2010.
- [19] P. Floratos y A. Goulas , «Martensitic Transformation Analysis and Transformation Toughness on Zirconia(ZrO₂) Ceramics,» Department of Mechanical Engineering, University of Volos, Greece, [En línea]. Available: [http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/MartensiticTransformationAnalysisandTransformationToughnessonZirconia\(ZrO₂\)Ceramics..pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/MartensiticTransformationAnalysisandTransformationToughnessonZirconia(ZrO2)Ceramics..pdf).
- [20] D. M. Frary, «Transformation Toughening in Ceramics,» Youtube, Boise State University. [En línea]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=e7Zc0ngnm78>.
- [21] A. J. V. URZAINQUI, «CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN,» 2015.
- [22] Enciclopedia Británica, «Advanced Ceramics, figure 1,» 1997. [En línea]. Available: <https://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics>.
- [23] J. Chevalier, «What future for zirconia as a biomaterial?,» *Biomaterials* , vol. 27, p. 535–543, 2006.
- [24] F. M. R. C. Z. d. A. M. A. A. Mestra, «INFLUENCIA DE LA DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA EN LA RESISTENCIA MECÁNICA Y EN EL,» "XXIX Encuentro Grupo Español de Fractura Vol I , pp. 113-118., 2012.
- [25] J. M. L. M. S. G. F. DELGADO GARCÍA-MENOCAL, «Cerámicas de circona para aplicaciones biomédicas,» *Biomecánica*, vol. 11, pp. 46-52, 2003.

- [26] G. M. C. Piconi, «Zirconia as a ceramic biomaterial,» *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1-2, 1999.
- [27] J. X. D. J. Q. L. ChangTian Huan, «Aging Properties of Yttria-stabilized Zirconia Ceramics,» *Key Engineering Materials*, Vols. %1 de %2512-515, pp. 435-438, 2012.
- [28] «Cerámicas y vidrios: circona,» Universidad Carlos II de Madrid, [En línea]. Available: <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidrios/bloque-iv/Circona.pdf>.
- [29] CeramTech: The ceramic Experts, «Un Material de Construcción para Todos los Usos,» [En línea]. Available: <https://www.ceramtec.es/materiales-ceramicos/oxido-de-circonio/>.
- [30] C. Cristache, M. Burlibasa, G. Cristache y L. Burlibasa, «Zirconia and its biomedical applications,» vol. 16, nº 7, 2014.
- [31] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti y L. Raffaelli, «An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications,» *Journal of Dentistry*, vol. 35, nº 11, pp. 819-26, 2007.
- [32] S. MJ, L. JF, P. S. M y M. F., «Three-year clinical evaluation of In-Ceram Zirconia posterior FPDs.,» *Int J Prosthodont.*, vol. 17, nº 1, pp. 35-8, 2004.
- [33] Clínica Dental, «Corona Dental de Zircona,» 2014. [En línea]. Available: <http://clinicadental2000.com/blog/coronas-dentales-de-zirconia/>.
- [34] A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani y A. G. Amran, «Use of Zirconia in Dentistry: An Overview,» nº 5, 2014.
- [35] 3D printing, «What is 3D printing?,» 2018. [En línea]. Available: <https://3dprinting.com/what-is-3d-printing/>.
- [36] Wohlers Associates, «Wohlers Report,» 2015.
- [37] T. Kellner, «An Engineer's Dream: GE Unveils A Huge 3D Printer For Metals,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.ge.com/reports/an-engineers-dream-ge-unveils-a-huge-3d-printer-for-metals/>.
- [38] C. F. Q. Z. E. G.-T. Ezra Feilden, E. D'Elia, F. Giuliani, L. Vandeperre y E. Saiz, «3D Printing Bioinspired Ceramic Composites,» *Scientific Reports*, 2017.
- [39] M. Molitch-Hou, «Best 3D Printer Materials: Ceramics, Sand, Food, Organs and More,» Engineering.com, 2017. [En línea]. Available:

<https://www.engineering.com/3DPrinting/3DPrintingArticles/ArticleID/15103/Best-3D-Printer-Materials-Ceramics-Sand-Food-Organs-and-More.aspx>.

- [40] M. CORE-BAILLAIS, H. BENSOUSSAN, A. RICHARDOT y H. KUSNADI, «Sculpteo: The state of 3D printing,» 2017. [En línea]. Available: https://www.sculpteo.com/media/ebook/State%20of%203DP%202017_1.pdf.
- [41] Materialise, «Fused Deposition Modeling,» [En línea]. Available: <http://www.materialise.com/en/manufacturing/3d-printing-technology/fused-deposition-modeling>.
- [42] RepRap, «Fused Filament Fabrication,» 12 2016. [En línea]. Available: http://reprap.org/wiki/Fused_filament_fabrication.
- [43] E. Palermo, «What is Selective Laser Sintering?,» Live Science , 8 2013. [En línea]. Available: <https://www.livescience.com/38862-selective-laser-sintering.html>.
- [44] 3. Natives, «Impresión por estereolitografía,» 3D Natives, 2017. [En línea]. Available: <https://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-por-estereolitografia-les-explicamos-todo/>.
- [45] L. Bonilla, «Fabricación digital: Prototipado rápido,» Universidad ICESI, 2014. [En línea]. Available: <https://es.slideshare.net/LeonardoABonilla/fabricacin-digital-prototipado-rpido>.
- [46] M. Faes, H. Valkenaers, F. Vogeler, J. Vleugels y E. Ferraris, «Extrusion-based 3D printing of ceramic components,» *Procedia CIRP*, vol. 28, pp. 76-81, 2015.
- [47] H. Milkert, «Turn Almost any 3D Printer Into a Paste Extrusion Printer With +Lab's 3D Printed Attachment,» 3dprint.com, 2014. [En línea]. Available: <https://3dprint.com/17882/lab-paste-extruder/>.
- [48] B. Utela, D. Storti y R. G. M. Anderson, «A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP),» *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 10, pp. 96-104, 2008.
- [49] B. S. R. S. Khattak SF, «Pluronic F127 as a cell encapsulation material: utilization of membrane-stabilizing agents,» *Tissue Engineering*, pp. 974-83, 2005 .
- [50] Sigma Aldrich, «Pluronic F-127,» [En línea]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2443?lang=es®ion=ES&gclid=CjwKCAjw-6bWBRBiEiwA_K1ZDZ3sDct6WE51A06Gg-r_ce4FO6srjAc2X5-zJYJSrJu62ELeXZX2nxoCdosQAvD_BwE.

- [51] D. Singhare, S. Khan y P. Yeole, «Poloxamers: Promising Block Co-Polymers in Drug Delivery,» *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 5, nº 67, pp. 523-531, 2005.
- [52] S. A. Speakman, «Introduction to X-Ray Power Diffraction Analysis,» [En línea]. Available: <http://prism.mit.edu/xray/introduction%20to%20xrpdpd%20data%20analysis.pdf>.
- [53] Y. Fernández, «P1503023 – UPC – BCN3D+ Dual Paste FUNDACIÓ CIM,» p. 25, 2015.
- [54] R3ALD. Innovation for real 3D prints, «¿Qué es un formato STL?,» [En línea]. Available: <http://www.r3ald.com/que-es-un-fichero-stl>.
- [55] Y. Fernández, B. Poll, M. Villegas y X. Martínez, «P1503023 – UPC – BCN3D+ Dual Paste -- Guía del usuario,» Fundació CIM- BarchelonaTech, Barcelona, 2015.
- [56] L. C. i. Peñalva, *3D Printing of Solid Oxide Fuel Cells*, Barcelona, 2018.
- [57] Gobierno de Aragón. , «Conformación por sinterizado,» Plataforma Educativa, [En línea]. Available: http://educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/1000/1096/html/2_conformacin_por_sinterizado.html.
- [58] Universidad del País Vasco, «Princio de Arquímedes,» [En línea]. Available: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/fluidos/estatica/arquimedes/arquimedes.htm>.
- [59] The Lab Depot, «Archimedes principle and density determination,» [En línea]. Available: <http://www.labdepotinc.com/articles/archimedes-principles.html>.
- [60] TOSOH, «Our products: Advances materials, Zirconia powders,» TOSOH, [En línea]. Available: <https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>.
- [61] A. Muyhe, «Porosidad química: Características, Tipos y Ejemplos,» [En línea]. Available: <https://www.lifeder.com/porosidad-quimica/>.
- [62] F. Davara y M. R. Loghman-Estarki, «Synthesis and optical properties of pure monoclinic zirconia nanosheets,» *Ceramics International*, vol. 40, p. 8427–8433, 2014.
- [63] A. Ghosh, A. Suri, M. Pandey, S. Thomas, T. R. Mohan y B. Rao, «Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study,» *Material Letters*, vol. 60, p. 1170–1173, 2006.

- [64] M. K. I. J. D. A. M. J. Abden1, «Microstructure and Mechanical Properties of 3YSZ Ceramics Reinforced with Al₂O₃ Particles,» *International Journal of Materials Engineering*, vol. 4, nº 4, pp. 129-135, 2014.
- [65] B. M., *Science and Technology of Zirconia V*, Basel, Switzerland: Technomic Publisher, 1993.
- [66] B. Stawarczyk, M. Özcan, L. Hallmann y C. H. F. Hämmerlet, «The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio,» *Clinical Oral Investigations*, vol. 17(1) · February 2012 , 2012.
- [67] Amann Girrbach, «Ceramill Materials for CAD/CAM,» February 2017. [En línea]. Available: https://www.amanngirrbach.com/fileadmin/_agweb_2013/media/mediathek/Print/Catalogues_Brochures/Brochures/EN/Ceramill_Material_EN.pdf.
- [68] Nordson, «Puntas cónicas Smooth Flow,» [En línea]. Available: <http://www.nordson.com/es-ES/divisions/efd/products/dispense-tips/tapered-tips>.
- [69] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti y L. Raffaelli, «An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications,» *Journal of Dentistry*, vol. 35, pp. 819-26, 2007.
- [70] HANEK HADRABA, JAROSLAV CIHLÁŘ y KLÁRA ĚÁSTKOVÁ, «HYDROTHERMAL AGEING OF TETRAGONAL,» *The Institute of Rock Structure and Mechanics of the Czech Academy of Sciences*, pp. Brno University of Technology, Czech Republic, 2004.
- [71] EcuREd, «Sinterización,» [En línea]. Available: <https://www.ecured.cu/Sinterizaci%C3%B3n>.
- [72] Shodhganga , «MECHANICAL PROPERTIES AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NIOBIA CO-DOPED YTTRIA STABILIZED CUBIC ZIRCONIA».
- [73] O. Vasykiv, Y. Sakka y V. V. Skorokhod, «Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Doped Tetragonal Zirconia,» *Materials Transaction*, Vols. %1 de %2Vol. 44, No. 10 (2003) pp. 2235 to 2238, pp. 2235 - 2238, 2003.
- [74] M. A.-D. A. Nevarez-Rascón, H. Esparza-Ponce, M. Nevarez-Rascón, R. Talamantes y J. Mendez-Nonell, «Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria,» *Ceramics International*, vol. 43 , p. 3931–3939, 2017.

Basic Grades	S Grades	High Translucent Grades	Fully Stabilized Grades	ATZ Grades
--------------	----------	-------------------------	-------------------------	------------

TZ-3Y-E, TZ-3YB-E

Partially-stabilized zirconia powder with uniform dispersion of 3 mol % yttria. TZ-3Y-E exhibits superior sintering properties and higher aging resistance at a lower sintering temperature of 1300°C. Sintered bodies produced with TZ-3Y-E show fine crystal grain structure resulting in greater improvements in strength, fracture toughness, as well as resistance to wear and aging. TZ-3Y-E has numerous applications including materials for industrial parts and everyday products.

POWDER CHARACTERISTICS	TZ-3Y-E, TZ-3YB-E
Y ₂ O ₃ (mol%)	3
Actual Partical Size (μm)	0.04 (40nm)
Y ₂ O ₃ (wt%)	5.2 ± 0.5
HfO ₂ (wt %)	< 5.0
Al ₂ O ₃ (wt %)	0.1 ~ 0.4
SiO ₂ (wt %)	≤ 0.02
Fe ₂ O ₃ (wt %)	≤ 0.01
Na ₂ O (wt %)	≤ 0.04
Pigment (wt %)	-
Specific Surface Area (m ² /g)	16 ± 3

TYPICAL PROPERTIES OF SINTERED BODY	
Density (g/cm ³)	6.05
Bending Strength R.T. (MPa)*1	1,200
Hardness (Hv 10)*2	1,250

*1. JIS R1601 (3-point bending test)
*2. JIS R1610 (loads: 98.07N)
*Above is typical data and not guaranteed

Basic Grades	S Grades	High Translucent Grades	Fully Stabilized Grades	ATZ Grades
Tosoh is utilizing powder technologies in the field of the high strength and high fracture toughness zirconia to supply fully stabilized zirconia powder for solid oxide fuel cell (SOFC).				
High-purity Tosoh powder provides sintered bodies which have superior electric properties.				
Tosoh powder has superior sintering properties and provides sintered bodies which have uniform grains.				
POWDER CHARACTERISTICS		TZ-8Y	TZ-8YS	TZ-10YS
Y ₂ O ₃ (mol%)		8		10
Specific Surface Area (m ² /g)		16±3	7±2	6±2
Binder (Approx. wt%)		-		
Appearance		Granule	Granule	Granule
TYPICAL PROPERTIES OF SINTERED BODY		TZ-8Y	TZ-8YS	TZ-10YS
Density (g/cm ³)		5.90		5.80
Bending Strength R.T. (MPa) ^{*1}		300		200
Hardness (Hv 10) ^{*2}		1,250		
Electric Resistance (Ω·cm) at 800°C ^{*3}		19.8	20.3	27.3
Electric Conductivity logσ(S/cm) at 800°C ^{*3}		-1.30	-1.31	-1.44
*1. JIS R1601 (3-point bending test)				
*2. JIS R1610 (Loads: 98.07N)				
*3. 4-terminal method by direct current				
*Above is typical data and not guaranteed				

Figura 80. Propiedades del material cerámico utilizado. Extraído de [59]

SMOOTHFLOW TAPERED TIPS

Gauge	Color	ID mm	ID inch	Standard	Opaque Rigid	QTY
14	Olive	1.60	0.063	7018052	7018049	50
16	Grey	1.19	0.047	7018100	7018097	50
18	Green	0.84	0.033	7018158	7018147	50
20	Pink	0.58	0.023	7005009	7005006	50
22	Blue	0.41	0.016	7018298	7005007	50
25	Red	0.25	0.010	7018391	7018370	50
27	Clear	0.20	0.008	7018417	n/a	50

Use with gel cyanoacrylates, UV-cure adhesives, sealants, and particle-filled materials or any medium to high viscosity fluid. Standard tips are molded of polyethylene with UV-light block additive. Rigid, opaque tapered tips are molded of polypropylene and the opacity delivers light-blocking functionality.

CHAMFERED TIPS

Gauge	Color	ID mm	ID inch	38.1 mm (1.50")	12.7 mm (0.50")	6.35 mm (0.25")	QTY
18	Green	0.84	0.033	n/a	7018129	n/a	50
20	Pink	0.61	0.024	7018188	n/a	n/a	50
22	Blue	0.41	0.016	7018281	n/a	n/a	50
23	Orange	0.33	0.013	n/a	7018321	n/a	50
25	Red	0.25	0.010	n/a	7018352	n/a	50
27	Clear	0.20	0.008	n/a	n/a	7015236	50
33	Clear	0.10	0.004	n/a	n/a	7018482	25
33	Black	0.10	0.004	n/a	n/a	7018477	25

Use for microdot application of low viscosity fluids.

PTFE-COATED TIPS

Gauge	Color	ID mm	ID inch	OD mm	12.7 mm (0.50")	QTY	
21	Purple	0.51	0.020	0.84	0.033	7018243	20
22	Blue	0.41	0.016	0.74	0.029	7018290	20
23	Orange	0.33	0.013	0.66	0.026	7018326	20
25	Red	0.25	0.010	0.53	0.021	7018359	20

Controls wicking to stop drips for optical media applications.

PTFE-LINED TIPS

Gauge	Color	ID mm	ID inch	12.7 mm (0.50")	25.4 mm (1.0")	QTY
	Grey	0.51	0.020	7018256	7005003	50
	Pink	0.30	0.012	7018388	7005004	50

Resists clogging of cyanoacrylates. Use for microdot application of low viscosity fluids.

FLEXIBLE TIPS


Gauge	Color	ID mm	ID inch	12.7 mm (0.50")	38.1 mm (1.5")	QTY
15	Amber	1.36	0.053	7018085	7018080	50
18	Green	0.84	0.033	7018143	7018138	50
20	Pink	0.61	0.024	7018205	7018201	50
25	Red	0.25	0.010	7018366	7018362	50

Flexible polypropylene tubing for application into difficult-to-access areas. Easily drags along edges and around corners and prevents scratching. Tubing can be cut to length.

OVAL TIPS

Gauge	Color	12.7 mm (0.50")	QTY
15	Amber	7018078	50
18	Green	7024653	50
23	Orange	7024656	50

Flat ribbon deposits of thick pastes, sealants, and epoxies.



www.nordsonefd.com

Molded silicone-free in silicone-free facilities by Nordson EFD. • Available worldwide.
• Please call for additional parts/products not listed. For expert advice: info@nordsonefd.com



Figura 82. Catálogo de boquillas Nordson. Parte II

A3. Códigos MATLAB

ObtencionAreas.mat

```
%OBTENCIÓN ÁREAS - Victoria Gimeno Ruiz

%Se hace pasar cada imagen por este programa, se obtiene un vector que se exporta como archivo
*.mat. Se mantiene el mismo nombre de archivo que la imagen.

%Paso 1: Binarizar la imagen utilizando el método de Otsu

f1= imread('S1-02.tif');
figure;
imagesc(f1)
colormap('gray')
T = graythresh(f1); % hace otsu directamente
A = imbinarize(f1,T); % A es una matriz de tipo lógico

figure;
subplot(1,2,1); imshow(f1); title ('Imagen en escala de grises');
subplot(1,2,2); imshow(A); title ('Imagen binarizada');

%Paso 2: Erosionar.

EE1 = strel('disk',1,0); %En forma de disc i radi 10

BWerosionada1 = imerode(A,EE1);
%BWerosionada2 = imclose(A,EE1);

BW1=BWerosionada1;
%BW2=BWerosionada;

figure;
subplot(2,2,1); imagesc(f1);colormap(gray);axis equal; title ('Imagen original')
subplot(2,2,2); imagesc(A);colormap(gray);axis equal; title('Imagen BW')
subplot(2,2,3); imshow(BW1);colormap(gray);axis equal; title ('Image BW erosionada')
%subplot(2,2,4); imshow(BW2);colormap(gray);axis equal; title ('Imatge BW erosionada')

%Paso 3: Etiquetar áreas

hc = histcounts(reshape(A,1,numel(A)),256);
subplot(2,2,3:4); bar(hc);hold on;
plot([255*T 255*T],[0 max(hc)], 'r-');
L = bwlabel(BW1,4);
figure;
imagesc(L); colormap(gray); title('Imagen erosionada');

% Paso 4: Ordenar vector segun área

VECTORAREA = regionprops(L, 'Area');

v1=[VECTORAREA.Area];
[v I]= sort(v1, 'descend'); % ordenats de grans a petits
figure;
hist(v,20)

%Paso 5: Establecer límites de área.

v(v < 50) = [] % variable para cada imagen

%Paso 6: Reorganizar las áreas según tamaño

[v I]= sort(v, 'descend'); % Ordenados de grandes a pequeños
```


MediaDiametros.mat

```
%MEDIA DIÁMETROS - Victoria Gimeno Ruiz

% Pasar de píxeles a tamaño de grano

% En los vectores tenemos las áreas de los granos para cada foto

% Paso 1: cargar los archivos. Hacerlo para cada las 11 imágenes
% estudiadas.
    %load('S1-1.mat')
    %S1_1=v;
% Paso 2: dividir por pi y hacer la raíz cuadrada. También hay que
% adecuarlo a la escala de cada foto. De esta manera se obtienen los
% diámetros de cada imagen.

%muestra 1- 3Y-TZP
D1_1= (2* (sqrt (S1_1./pi)))*(100/35); %longitud en micras
D1_2= (2* (sqrt (S1_2./pi)) * (20/35);
D1_3= (2* (sqrt (S1_3./pi)) * (20/35);
D1_4= (2* (sqrt (S1_4./pi)) * (20/35);
D1_5= (2* (sqrt (S1_5./pi)) * (20/35);

%muestra 2- 8Y-TZP
D2_1= (2* (sqrt (S2_1./pi)))*(100/35); %longitud en micras
D2_2= (2* (sqrt (S2_2./pi)) * (20/35);
D2_3= (2* (sqrt (S2_3./pi)) * (20/35);
D2_4= (2* (sqrt (S2_4./pi)) * (20/35);
D2_5= (2* (sqrt (S2_5./pi)) * (20/35);

% muestra 4- F-127
D4_01= (2* (sqrt (S4_1./pi)))*(200/35); %longitud en micras

%%
%Paso 3: Unir los diámetros de un mismo material

D1= horzcat (D1_1, D1_2, D1_3,D1_4,D1_5);
D2= horzcat (D2_1, D2_2, D2_3,D2_4,D2_5);

%Paso 4: Calcular la media y la sd del diámetro para cada material
% Muestra 1
M1= mean (D1);%38,8907

stdS1 = std (D1); %19,2393

%Muestra 2
D2= horzcat (D2_1, D2_2, D2_3,D2_4,D2_5);
M2= mean (D2);%23,5579

stdS2 = std (D2); %7,5276

%Muestra 4
M4= mean (D4_01); %401,5014

stdS4 = std (D4_01); %70,0827
```

A4. Resultados ensayo de dureza Vickers

Dureza Vickers (HV)					
Muestra / Parte bicapa	1300_1	1450_1	1450_2	1600_1	1600_2
Extremo 3Y-TZP	1256	1083	1230	1351	1295
		1182	1194	1458	1269
		1323	1243	1136	
		1206	1206		
Interfase 3Y-TZP	712	927	836	1104	815
	750	996	729	1093	927
			1256		
			1194		
			1218		
Interfase 8Y-TZP	927	865		887	1053
	919	712		895	872
		987		911	
		969		701	
				822	
Extremo 8Y-TZP	1230	1033		1114	1062
	1136			1104	1033
	1183			1194	

Figura 83. Resultados completos ensayo de dureza Vickers.